

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND C.

I. Ueber die Leitungsfähigkeit für Elektrizität von Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium und Strontium; mitgetheilt von G. Kirchhoff.

Hr. Dr. Matthiessen hat in meinem Laboratorium einige Messungen angestellt über die Leitungsfähigkeit für Elektrizität von Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Calcium und Strontium. Von diesen Metallen ist das Kalium schon vor 30 Jahren in Bezug auf seine Leitungsfähigkeit von Becquerel untersucht¹⁾; nach diesem Physiker soll die Leitungsfähigkeit des Kaliums zu der des Silbers bei der Temperatur von 0° in dem Verhältniß von 1,7:100 stehen, während nach den Versuchen des Hrn. Dr. Matthiessen dieses Verhältniß das von 22,6:100 ist. Becquerel giebt das Verfahren, welches er eingeschlagen hat, nicht genau genug an, als daß der Grund dieses großen Unterschiedes sich auffinden liefse. Neuerdings, nachdem Hr. Dr. Matthiessen seine Versuche bereits beendet, und die Resultate derselben bekannt gemacht hatte²⁾, hat Hr. Lamy³⁾ eine Notiz über die Leitungsfähigkeiten von Kalium und Natrium veröffentlicht. Derselbe giebt keine Zahlen für diese an, sondern bezeichnet nur die Stellung, die die beiden Metalle gegen einige andere in der Reihe haben, in der die Metalle nach der Güte der Leitung geordnet sind. Seine Angaben sind in Uebereinstimmung mit den Zahlen, die Hr. Matthiessen gefunden hat.

Bei seinen Hauptversuchen hat dieser die oben genann-

1) *Ann. de chem. et de phys.* T. 32, p. 420.

2) *Phil. Mag.* Sept. 1856.

3) *C. R.* Bd. 43, S. 695 (6 Oct. 1856).

ten Metalle alle in Form von Drähten angewendet, die mit Hülfe einer Presse erhalten wurden. Die Presse bestand aus einem Stahlstücke, dessen Querschnitt in Fig. 1 Taf. III in natürlicher Gröfse dargestellt ist; in die, in eine feine, kreisrunde Oeffnung mündende Höhlung dieses Stückes wurde eine Quantität des zu untersuchenden Metalls gebracht, ein gleichfalls stählerner Piston eingesetzt, und dieser mit Hülfe eines Schraubstockes eingeprefst. Das Metall trat dann als Draht aus der feinen Oeffnung hervor. Bei Kalium, Natrium und Lithium durfte, der leichten Oxydirbarkeit dieser Metalle wegen, der Draht keinen Augenblick mit der atmosphärischen Luft in Berührung seyn; er wurde daher in einen Trog geprefst, der mit Steinöl gefüllt war, welches man, um es vollkommen trocken und frei von Sauerstoff zu erhalten, portionenweise über Stücken metallischen Natriums ausgekocht hatte. Die beim Pressen getroffene Anordnung ist Fig. 2 Taf. III dargestellt. Hier sieht man zwischen den Backen eines Schraubstockes zwei eiserne Balken, welche oben einander berühren; unten drückt der eine gegen den Piston, der andere gegen die Presse, welche in dem mit Steinöl gefüllten Troge sich befindet. Der zweite Balken ist mit einer Oeffnung versehen, durch welche der Draht hindurchgeht. Sobald durch diese der Anfang des Drahtes hervorgetreten war, wurde er mit einer Zange gefasst, und in eine Klemme gebracht, die aus zwei stark gegen einander federnden Stücken von Messingblech bestand, und Fig. 3 Taf. III in natürlicher Gröfse abgebildet ist; sie safs an einem mehrfach gebogenen Drahte, der von dem Holzklötzchen getragen wurde. In dem Maafse, in dem der Draht sich verlängerte, wurde die Klemme verschoben, so dafs der Draht immer fast gerade blieb. Hatte derselbe die gewünschte Länge erhalten, so wurde er von der Presse abgeschnitten, diese entfernt, und das Ende in einer zweiten Klemme ähnlicher Art befestigt. Eine Glasplatte, die in dem Troge so angebracht war, dafs der Draht auf ihr ruhte, diente dazu, zu verhindern, dafs der Draht durch sein eigenes Gewicht sich ausdehnte, Diese Vorsicht war

beim Kalium bei der hohen Sommertemperatur, bei der einige Versuche angestellt wurden, sehr nöthig. Um den Zutritt des Sauerstoffs der Luft zu dem Steinöl so viel als möglich zu erschweren, wurde der Trog sogleich nach der Einklemmung des zweiten Drahtendes mit einer Glasplatte bedeckt. Um dieser die nöthigen Stützpunkte zu gewähren, war dem Querschnitt des Troges die in Fig. 4 Taf. III gezeichnete Gestalt gegeben. In derselben Figur ist auch dargestellt, wie die die Klemmen tragenden Drähte an dem Rande der Glasplatte vorbeigehen.

Bei Magnesium, Calcium und Strontium ist die Oxydirbarkeit nicht so groß, daß eine augenblickliche Berührung mit der Luft sehr zu fürchten war; dafür ist die Dehnbarkeit derselben aber auch so geringe, daß es bei gewöhnlicher Temperatur nicht gelang, Drähte von ihnen zu pressen. Es wurde dieses aber möglich, indem man die Presse, während mit Hülfe des Schraubstocks ein starker Druck auf den Piston ausgeübt wurde, durch eine Glasbläserlampe erhitze, und, um die schnelle Ableitung der Wärme durch das Metall des Schraubstocks zu verhindern, zwischen dieses und die Presse eine Lage Asbest brachte. Auf diese Weise ist es Hrn. Matthiessen selbst gelungen von Tellur, Wismuth und Antimon Drähte zu pressen. Bei dem Magnesium liefs man den Draht in eine mit Luft, bei dem Calcium und Strontium in eine mit Steinöl gefüllte Röhre treten, die so vor die Oeffnung der Presse gelegt war, daß das Metall nur auf einem Wege von wenigen Millimetern mit der Luft in Berührung blieb. Hatte man in der Röhre einen Draht von gewünschter Länge, so wurde dieser mit der Röhre in den mit Steinöl gefüllten Trog gebracht, unter dem Oel aus der Röhre gezogen, an den Enden blank geschabt und mit diesen in den Klemmen befestigt.

Bei der Messung des Widerstandes des Drahtes wurde eine Methode benutzt, die auf dem, auch der Wheastone'schen Methode zu Grunde liegenden Principe beruht, auf dem Principe nämlich: daß, wenn man vier Drähte mit ein-

einander verbindet wie die vier Seiten eines Vierecks, in die eine Diagonale des Vierecks eine Kette, in die andere ein Galvanometer einschaltet, die Nadel dieses keinen Strom anzeigt, wenn die Widerstände jener vier Drähte eine Proportion bilden. Den einen von den vier Drähten bildete der zu untersuchende Draht, den zweiten ein aus reinem Silber bestehender Normaldraht, den dritten und vierten die Theile eines auf einer Holzleiste ausgespannten Kupferdrahtes, die von einander abgegränzt waren durch ein an einem Bleiklotze befestigtes Stück Kupferblech, das mit seiner Kante sich auf dem Drahte längs einer Scale verschieben liefs, und mit dem einen Ende des Drahtes eines Galvanometers in Verbindung war. Man suchte die Stellung des Kupferbleches auf, bei der das Galvanometer keinen Strom anzeigte; es mußte dann das Verhältniß der Widerstände des zu untersuchenden Drahtes und des Normaldrahtes gleich seyn dem Verhältniß der Längen der beiden Theile, in welche der ausgespannte Draht durch das Kupferblech getheilt war.

Die Anordnung der Apparate bei der Widerstandsmessung ist in Fig. 5 Taf. III dargestellt. Auf der Holzleiste *A* sind nahe der Mitte zwei Klemmschrauben, *a* und *a'*, befestigt; diese halten die beiden Enden eines ungefähr 1^{mm} dicken Kupferdrahtes, der fast die doppelte Länge als die Leiste hat, auf der oberen Fläche derselben um die beiden Holzsäulen *s* und *s'* geschlagen und stark ausgespannt ist. Auf der Leiste ist eine Theilung angebracht, an der man den Punkt ablesen kann, in welchem der Draht von dem Kupferbleche *b* berührt wird, das durch eine Spirale mit dem Galvanometer *G* in Verbindung gesetzt ist. In der Nähe der Klemmschraube *a* ist auf den ausgespannten Draht in *c* ein Draht gelöthet, dessen eines Ende in das Quecksilbernäpfchen *g* taucht, während das andere zu dem einen Pole der Kette *K* geführt ist. Ein gleicher Draht ist in der Nähe der zweiten Klemmschraube in *c'* angebracht; das eine Ende desselben taucht in das Quecksilbernäpfchen *g'*, das andere ist zu dem zweiten Pole der Kette

geleitet. In demselben kleinen Brette, in dem die Quecksilbernäpfchen g und g' sich befinden, sind noch zwei andere, f und e , vorhanden, welche mit jenen die Ecken eines Quadrats bilden. Mit f ist das eine Ende des Normaldrahts in Verbindung gesetzt. Dieser Draht ist auf ein Holzbrettchen gewunden, mit seinen Enden an zwei dicke Kupferdrähte gelöthet, die an das Brettchen befestigt sind und befindet sich in einem mit Steinöl gefüllten Glascylinder N . Der eine von diesen Kupferdrähten taucht in das Näpfchen f , der andere in das Näpfchen h . Von h und e sind zwei Kupferdrähte nach den Näpfchen i und k geführt, in deren Quecksilber die Drähte stehen, die die Klemmen tragen, welche den zu untersuchenden Draht halten. Von h ist überdies ein Draht zu dem noch freien Ende des Galvanometerdrahtes geleitet. Ueber dem Brette, welches die vier Näpfchen g , g' , f , e enthält, ist ein Holzklotz gezeichnet, an welchem zwei zweimal rechtwinklig gebogene Drähte befestigt sind. Die vier nach unten gekehrten Enden dieser Drähte passen in die vier Nöpfe, und können in dieselben entweder so eingesetzt werden, daß e mit g und f mit g' , oder so, daß e mit g' und f mit g verbunden werden. Bei jeder von diesen beiden Stellungen des Commutators ist eine Combination der oben gedachten Art hergestellt; die Eckpunkte des Vierecks sind dabei: die Löthstellen c und c' , der Punkt, in dem das Kupferblech den ausgespannten Draht berührt, und das Quecksilbernäpfchen h . Bei der Aenderung der Stellung des Commutators werden die beiden Zweige, von denen der eine den Normaldraht, der andere den zu bestimmenden Draht enthält, gegen einander vertauscht.

Die Scale an dem ausgespannten Drahte war so gelegt, daß ihr Nullpunkt gleich weit von den Löthstellen c und c' abstand; ein Scalenthail war $6^{\text{mm}},75$, die Länge des Drahtes von dem Nullpunkte bis zu einer der beiden Löthstellen betrug $170,4$ solcher Scalentheile. Es werde diese Zahl mit l bezeichnet; es sey ferner α , die Ablesung am Kupferbleche bei der richtigen Einstellung desselben für die

Stellung des Commutators, die mit 1 bezeichnet wurde, und α_2 die Ablesung für die Stellung 2 des Commutators; dann ist das Verhältniß des Widerstandes des Zweiges, der den zu bestimmenden Draht enthält, zu dem Widerstande des Zweiges, in dem der Normaldraht ist,

$$= \frac{l + \alpha_1}{l - \alpha_1} \text{ oder } = \frac{l - \alpha_2}{l + \alpha_2}.$$

Bedeutet μ den Widerstand des Normaldrahtes, w den des zu untersuchenden Drahtes, a den Widerstand der Drähte, die mit jenem den einen Zweig bilden, b endlich den Widerstand der Drähte, die mit diesem den andern Zweig ausmachen, so ist also

$$\frac{w + b}{\mu + a} = \frac{l + \alpha_1}{l - \alpha_1} \text{ oder } = \frac{l - \alpha_2}{l + \alpha_2}.$$

Um mit Hilfe dieser Gleichungen aus dem beobachteten Werthe von α_1 oder α_2 w berechnen zu können, unter der Voraussetzung, daß μ bekannt ist, war es nöthig durch vorläufige Versuche a und b zu bestimmen. Es geschah das, indem in die Klemmen, welche bei den Hauptversuchen die Drähte von Kalium, Natrium u. s. w. trugen, unter übrigens unveränderten Umständen Silberdrähte von gemessenen Längen eingeschaltet wurden, welche von demselben Stücke als der Normaldraht abgeschnitten waren. Bezeichnen w' und w'' die Widerstände zweier solcher Drähte, α'_1 und α''_1 die entsprechenden Werthe von α_1 , so hat man

$$\begin{aligned} \frac{w' + b}{\mu + a} &= \frac{l + \alpha'_1}{l - \alpha'_1} \\ \frac{w'' + b}{\mu + a} &= \frac{l + \alpha''_1}{l - \alpha''_1} \end{aligned}$$

Nimmt man als Einheit des Widerstandes den Widerstand von 1^{mm} des Normaldrahtes an, so kann man für μ , w' , w'' die in Millimetern ausgedrückten Längen der drei Drähte setzen; aus den beiden Gleichungen lassen sich dann a und b berechnen. Bei den Versuchen mit Kalium, Natrium

und Lithium war in der festgesetzten Einheit des Widerstandes ausgedrückt:

$$\mu = 500,9 \quad w' = 492,4 \quad w'' = 594,2;$$

diese Zahlen gaben nämlich in Millimetern die Längen der drei Drähte an nach Abrechnung von 4^{mm} bei einem jeden, welche bei dem ersten eingelöthet, bei den beiden andern eingeklemmt waren. Es wurde gefunden:

$$\alpha'_1 = -3,15 \quad \alpha''_1 = 11,55,$$

woraus sich ergibt:

$$a = 59,4 \quad b = 47,5.$$

Bei den Versuchen mit Calcium, Strontium und Magnesium benutzte man einen andern Normaldraht und andere Verbindungsdrähte; hier hatten also μ , a und b andere Werthe. War der Widerstand w in der bezeichneten Einheit bestimmt, so konnte hieraus und aus den Dimensionen des Drahtes das Verhältniß seiner Leitungsfähigkeit zu der des Silbers berechnet werden. Es bezeichne λ seine Leitungsfähigkeit, L seine Länge in Millimetern ausgedrückt, δ seinen Durchmesser, ν den Durchmesser des Normaldrahtes, s die Leitungsfähigkeit des Silbers bei der Temperatur, die der Normaldraht bei dem Versuche hatte, und die durch ein Thermometer gemessen wurde, das in dem Steinöl des Cylinders N sich befand; dann ist:

$$\lambda = \frac{\nu^2}{\delta^2} \frac{L}{w} s.$$

Setzt man die Leitungsfähigkeit des Silbers bei 0° C. = 100, so ist nach einer von Lenz ¹⁾ gegebenen Formel bei der Temperatur von t° C

$$s = 100 - 0,29254 t + 0,000 3776 t^2.$$

Die Länge L wurde nach der Bestimmung des Widerstandes mit einem Stangenzirkel gemessen; der Durchmesser δ wurde bei den kalt gepreßten Metallen als gleich dem Durchmesser der Oeffnung der Presse angesehen, und dieser wurde mit Hülfe eines Mikroskopes gemessen; Bleidrähte, welche kalt mit derselben Presse dargestellt waren, zeigten einen Durchmesser, welcher mit der Oeffnung genau übereinstimmte; hierdurch schien es gerechtfertigt, die-

1) Pogg. Ann. Bd. 34, S. 433.

selbe Uebereinstimmung beim Kalium, Natrium und Lithium vorauszusetzen. Bei den heifs geprefsten Metallen, Calcium, Strontium und Magnesium wurde der Durchmesser direct unter dem Mikroskope gemessen, während der Draht unter Steinöl lag. Hier zeigte sich der Durchmesser des Drahtes immer kleiner als der der Oeffnung und merklich verschieden an verschiedenen Stellen. Das Mittel aus den an den beiden Enden gemessenen Dicken wurde in die Rechnung eingeführt.

Es folgt nun die Angabe der Beobachtungen, die mit verschiedenen Drähten angestellt sind. In den beiden ersten Columnen sind die Werthe von α_1 und α_2 aufgeführt; diese wären ohne störende Einflüsse gleich und entgegengesetzt gewesen; es wurde das arithmetische Mittel aus den absoluten Werthen bei der Rechnung benutzt; die dritte Columne giebt die Temperatur t des Normaldrahtes, die vierte die Temperatur T des der Untersuchung unterworfenen Drahtes nach Celsius'schen Graden an, die fünfte den Durchmesser δ in Millimetern, die sechste die Länge L ebenfalls in Millimetern, die siebente endlich die Leitungsfähigkeit λ , die für die Temperatur T gilt. Vorausgesetzt sind noch die Werthe von μ , a , b und ν .

$$\mu = 500,9 \quad a = 59,4 \quad b = 47,5 \quad \nu = 0,292^{\text{mm}}$$

K a l i u m.

α_1	α_2	t	T	δ	L	λ
63,9	— 64,5	17,7	18,5	0,321	304,0	20,08
61,6	— 62,0	17,7	18,5	0,321	285,7	19,57
43,6	— 44,6	17,7	18,5	0,321	230,6	20,06
77,6	— 77,6	21,0	23,2	0,321	394,5	21,17
66,6	— 66,6	21,0	22,0	0,321	341,9	21,60
— 75,7	75,3	19,5	21,5	0,777	276,3	21,82
— 74,0	74,1	19,5	21,0	0,777	281,9	21,61

N a t r i u m.

30,2	— 30,9	21,2	22,5	0,321	364,9	31,45
30,8	— 31,6	21,2	21,9	0,321	366,0	37,25
41,0	— 41,4	20,0	21,0	0,321	413,9	37,21
35,0	— 35,0	21,0	21,9	0,321	392,2	37,94
14,2	— 14,3	21,0	21,5	0,321	294,8	37,29

L i t h i u m.

α_1	α_2	t	T	δ	L	λ
77,6	— 77,6	20,0	21,2	0,321	353,7	19,05
52,9	— 52,9	20,0	21,2	0,321	248,6	19,08
36,4	— 36,4	20,0	21,2	0,321	198,7	19,00
69,3	— 69,2	17,7	19,7	0,321	310,1	19,01
41,6	— 41,6	17,7	19,6	0,321	208,7	18,78

$$\mu = 591,5 \quad a = 10,3 \quad b = 43,0 \quad v = 0,319\text{mm}$$

C a l c i u m.

— 31,5	31,5	17,0	16,5	0,432	161,7	22,62
— 44,6	44,6	17,0	16,5	0,432	126,4	21,23
— 77,1	77,1	17,0	17,5	0,460	90,7	22,58

S t r o n t i u m.

95,1	— 95,1	18,0	20,0	0,411	250,1	6,88
77,9	— 77,9	18,0	19,7	0,411	180,5	6,56
76,3	— 76,3	18,0	20,2	0,351	130,8	6,68

M a g n e s i u m.

— 18,7	18,7	17,0	16,7	0,453	236,9	25,37
— 45,2	45,3	17,0	16,7	0,453	169,2	26,08
— 21,3	21,4	17,0	16,0	0,453	227,8	25,32
— 11,8	11,8	17,8	16,7	0,319	171,4	25,10

Aus diesen Zahlen sind nun in der Weise die letzten Resultate gezogen, dafs aus den Werthen, welche für die Leitungsfähigkeit λ eines jeden Metalles gefunden sind, das Mittel genommen, und dieses als gültig betrachtet ist für das Mittel aus den Temperaturen T . Auf diese Weise hat sich ergeben: die Leitungsfähigkeit von Silber bei $0^\circ \text{C.} = 100$ gesetzt, ist die

von Natrium bei $21^\circ,7 \text{C.} = 37,43$

Magnesium » $17,0 \text{ »} = 25,47$

Calcium » $16,8 \text{ »} = 22,14$

Kalium » $20,4 \text{ »} = 20,85$

Lithium » $20,0 \text{ »} = 19,00$

Strontium » $20,0 \text{ »} = 6,71$.

Was das zu den Versuchen verwendete Material betrifft, so war das Kalium und Natrium das im Handel vorkommende, Lithium, Strontium und Calcium waren elek-

trolytisch nach der in den Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 94, S. 107 von Bunsen beschriebenen Methode dargestellt, das Magnesium endlich war gleichfalls elektrolytisch nach der von Hrn. Dr. Matthiessen, *Chem. Soc. Qu. J.* 8 p. 107 beschriebenen Methode erhalten. Wenn die Metalle auch sicher nicht chemisch rein gewesen sind, so kann man doch nur unbedeutende Verunreinigungen bei ihnen vermuthen.

Es ist zu fürchten, daß bei Kalium, Natrium und Lithium, namentlich bei den beiden ersten dieser Metalle, die Leitungsfähigkeit sich ein wenig zu klein gezeigt hat, deswegen, weil der Draht, bevor die richtige Einstellung bei der Widerstandsmessung gefunden war, etwas anlieft, obwohl er unter ausgekochtem Steinöl sich befand. Die Oxydation des Drahtes ging continuirlich fort, und hatte einen merklichen Einfluß auf den Widerstand desselben, wie einige zur Untersuchung dieses Punktes angestellte Versuche lehrten. Es wurde nämlich der Widerstand eines Drahtes gleich nach seiner Befestigung in den Klemmen gemessen, dann nach 5, nach 10, nach 15 Minuten. In der folgenden Tabelle sind die abgelesenen Werthe von α_1 und die daraus berechneten von λ angegeben.

Zeit	Kalium		Natrium		Lithium	
	α_1	λ	α_1	λ	α_1	λ
0'	44,1	20,06	31,2	37,25	41,6	18,78
5	45,3	19,74	31,5	37,11	41,6	18,78
10	46,2	19,50	31,8	36,96	41,6	18,78
15	46,9	19,32	32,2	36,77	42,2	18,63
20			32,5	36,63	42,8	18,49
25					43,2	18,39

In der Veränderung des Widerstandes mit der Zeit, die durch diese Versuche gezeigt ist, liegt wahrscheinlich der hauptsächlichste Grund davon, daß die absoluten Werthe von α_1 und α_2 in der früheren Tabelle bei Kalium und Natrium oft beträchtliche Unterschiede darbieten, bei den andern Metallen aber nicht.

Ein Umstand, der mehrere Versuche nutzlos gemacht hat, möge noch erwähnt werden. Es fehlte einige Male die gute metallische Berührung zwischen den Drahtenden und den Klemmen; der Widerstand erschien dann viel zu groß, aber fortwährend schwankend, so daß die Nadel des Galvanometers nicht auf dem Nullpunkt blieb; sie schlug bald nach dieser, bald nach jener Richtung aus, und ihre Unruhe wurde besonders groß, wenn der Trog, in dem der Draht sich befand, durch leise Schläge erschüttert wurde.

Kalium und Natrium hat Hr. Dr. Matthiessen auch in Beziehung auf die Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur untersucht, und zwar sowohl im festen, als im geschmolzenen Zustande. Zu diesen Versuchen wurde das Metall in eine weite Thermometerröhre gebracht. An zwei Stellen, bei *a* und *b*, Fig. 6 Taf. III, war die Röhre vor der Glasbläserlampe aufgetrieben, dann an jeder dieser Stellen ein kurzer Platindraht eingeschmolzen und an das eine Ende eine weitere Röhre angelöthet. Durch die so vorgerichtete Röhre wurde eine Zeit lang trocknes Wasserstoffgas hindurchgeleitet; bei *c* wurde ein Stück des Metalls eingeschoben, die ganze Röhre bei nahe horizontaler Lage erwärmt, bis das Metall schmolz, und nun, nachdem die Röhre geneigt war, das geschmolzene Metall dadurch, daß bei *c* Wasserstoff eingepreßt wurde, in die enge Röhre bis zu deren Ende getrieben. Darauf wurden die beiden Enden der Röhre zugeschmolzen, über *a* und *b* zwei Stücke von Kautschukröhren gesteckt, durch die vorher Löcher quer hindurch gebrannt waren, die unteren Oeffnungen dieser Röhren mit Glasstäbchen verschlossen, und in die oberen Glasröhren gebracht. Diese wurden mit Quecksilber gefüllt und bildeten so Quecksilbernäpfe, in die die Zuleitungsdrähte zu tauchen waren. Die ganze Vorrichtung wurde in einen Trog gebracht, der mit Wasser oder einer Chlorcalciumlösung, je nach der Temperatur, die man erreichen wollte, gefüllt war. Es wurde die Flüssigkeit des Troges durch untergestellte Lampen sehr allmählich

erwärmt, dabei fortwährend umgerührt, und von Zeit zu Zeit, nach der bei den früheren Versuchsreihen benutzten Methode, der Widerstand des in der Röhre enthaltenen Metalldrahtes bestimmt. Gleichzeitig wurde der Stand eines in die Flüssigkeit tauchenden Thermometers abgelesen. Es war die Entfernung der beiden eingeschmolzenen Platindrähte gemessen, und der Querschnitt der Röhre bestimmt durch die Wägung der Quantität Quecksilber, welche eine gemessene Länge in ihr eingenommen hatte; es konnten hiernach aus den gefundenen Widerständen die Werthe der Leitungsfähigkeit berechnet werden. Es zeigte sich hierbei eine interessante Thatsache. Bei beiden Metallen nämlich ist in einiger Entfernung vom Schmelzpunkte, sowohl beim festen, wie beim flüssigen Zustande die Abnahme der Leitungsfähigkeit der Zunahme der Temperatur nahezu proportional, in der Nähe des Schmelzpunktes aber findet eine besonders schnelle Aenderung in der Leitungsfähigkeit statt. Diese Aenderung scheint beim Natrium eine sprungweise zu seyn, beim Kalium ist sie eine allmähliche. Der Gegensatz, den hierin die beiden Metalle zeigen, stimmt damit überein, daß bei der Erwärmung das Kalium sich erweicht und allmählich in den flüssigen Zustand übergeht, das Natrium aber plötzlich seinen Agregatzustand zu ändern scheint¹⁾.

Die durch die Versuche gefundenen Werthe der Leitungsfähigkeit lassen sich genügend durch die folgenden Formeln darstellen, in denen λ die Leitungsfähigkeit, die von Silber bei $0^\circ = 100$ gesetzt, t die Temperatur in Centigraden ausdrückt:

Kalium.

Für t zwischen 0 und 46,8:

$$\lambda = 20,14 - 0,0819t + 0,000235t^2,$$

für t zwischen 46,8 und 56,8:

$$\lambda = 668,26 - 40,402t + 0,83801t^2 - 0,0058155t^3,$$

für t zwischen 56,8 und 100:

$$\lambda = 13,35 - 0,03393t.$$

1) Vergl. Regnault, Pogg. Ann. Bd. 98, S. 411.

Natrium.

Für t zwischen 0 und 95,4:

$$\lambda = 32,54 - 0,1172t + 0,000127t^2,$$

für t zwischen 96,1 und 120:

$$\lambda = 23,38 - 0,7222t.$$

Das Kalium schmolz zwischen 46,8 und 56,8, das Natrium zwischen 95,4 und 96,1.

Die Curven Fig. 8 Taf. III stellen die durch diese Formeln ausgesprochene Abhängigkeit der Leitungsfähigkeit von der Temperatur dar. Die folgenden Tabellen geben die Unterschiede der beobachteten Werthe von λ und der nach diesen Formeln berechneten an.

Kalium.

t .	Beobacht.	Rechnung.	Unterschied.
0	20,14	20,14	0,00
9,8	19,41	19,36	- 0,05
15,8	18,90	18,91	+ 0,01
19,4	18,64	18,64	0,00
21,4	18,52	18,50	- 0,02
28,7	17,95	17,98	+ 0,03
36,8	17,41	17,45	+ 0,04
46,8	16,85	16,82	- 0,03
49,2	16,42	16,45	+ 0,03
52,7	15,38	15,35	- 0,03
54,2	14,38	14,36	- 0,02
55,4	13,43	13,22	- 0,21
56,0	12,24	12,62	+ 0,28
56,8	11,53	11,43	- 0,10
65,6	11,15	11,13	- 0,02
74,7	10,83	10,82	- 0,01
84,5	10,50	10,49	- 0,01
87,7	10,38	10,38	0,00
100	9,93	9,96	+ 0,03.

Natrium.

<i>t.</i>	Beobacht.	Rechnung.	Unterschied.
0	32,54	32,54	0,00
11,0	31,28	31,27	— 0,01
21,1	30,13	30,12	— 0,01
28,1	29,32	29,33	+ 0,01
33,5	28,77	28,76	— 0,01
40,2	28,07	28,04	— 0,03
46,5	27,38	27,37	— 0,01
52,3	26,72	26,76	+ 0,04
59,0	26,05	26,07	+ 0,02
65,8	25,40	25,39	— 0,01
72,1	24,74	24,75	+ 0,01
78,6	24,11	24,11	0,00
89,3	23,11	23,09	— 0,02
95,4	22,51	22,53	+ 0,02
96,1	16,60	16,44	— 0,16
96,6	16,38	16,40	+ 0,02
97,6	16,27	16,33	+ 0,06
103,6	15,84	15,90	+ 0,06
109,6	15,38	15,46	+ 0,08
120,2	14,76	14,70	— 0,06.

Eine Fehlerquelle, die von erheblichem Einfluß auf die so gewonnenen Resultate gewesen ist, liegt in der Zusammenziehung, die sowohl Kalium als Natrium beim Erstarren zeigen, und die beim letzteren namentlich groß ist. In Folge dieser bildeten sich beim Abkühlen der Röhre, nach dem Einbringen des Metalls, in derselben leere Räume, welche den Querschnitt des Metalls verkleinerten, und daher die Leitungsfähigkeit zu klein erscheinen ließen. Zuweilen dehnten sich beim Natrium diese leeren Räume über den ganzen Querschnitt aus, und unterbrachen so ganz die Leitung des elektrischen Stromes. Meistens gelang es dann aber die Leitung wieder herzustellen und die leeren Räume so klein als möglich zu machen, indem man die Röhre in einem Bade über den Schmelzpunkt des Metalls erwärmte, und sie dann schnell erkalten ließ. Je enger die Röhre

war, desto kleiner waren die leeren Räume im Verhältniß zum Querschnitt, weil die Adhäsion des Metalls am Glase ihrer Bildung entgegenwirkte, und desto weniger war ein Zerreißen des Metalls zu fürchten. Von den Röhren, mit denen die angegebenen Versuche angestellt sind, hat die das Kalium enthaltende einen Durchmesser von 0,446^{mm}, die das Natrium enthaltende einen Durchmesser von 0,368^{mm}; hier sind die Lücken zwar klein, aber noch sehr deutlich mit bloßem Auge wahrnehmbar. Der Einfluß, den dieselben auf die Bestimmung der Leitungsfähigkeit gehabt haben, läßt sich beurtheilen, wenn man die aus den Versuchen mit den geprefsten Drähten gefundenen Leitungsfähigkeiten vergleicht mit den aus diesen Versuchen für dieselben Temperaturen sich ergebenden. Dort war gefunden:

$$\text{für Kalium } \lambda = 20,85 \text{ wenn } t = 20,4$$

$$\text{für Natrium } = 37,43 \quad = 21,7;$$

hier ergibt sich für dieselben Temperaturen:

$$\text{bei Kalium } \lambda = 18,56$$

$$\text{bei Natrium } = 30,06.$$

Darf man annehmen, daß die Lücken bei Temperaturveränderungen sich nicht merklich ändern beim Kalium, so lange die Temperatur unter 46,8, beim Natrium, so lange sie unter 95,4 bleibt, so werden die für die Leitungsfähigkeit aufgestellten Ausdrücke, die bis zu diesen Temperaturen gelten sollen, von dem Einfluß der Lücken befreit, wenn man sie respective mit den Factoren:

$$\frac{20,85}{18,56} \text{ d. h. } 1,1233$$

und

$$\frac{37,43}{30,06} \text{ d. h. } 1,2451$$

multiplicirt. Dadurch erhält man für das Kalium:

$$\lambda = 22,62 - 0,0920 \quad t + 0,000263 t^2$$

und für das Natrium:

$$\lambda = 40,52 - 0,1459 \quad t + 0,000158 t^2.$$

Man kann annehmen, daß nach der Schmelzung des Metalls die Lücken vollständig verschwunden sind, die für den flüssigen Zustand von Kalium und Natrium aufgestellten Gleichungen sind also nicht zu verändern. Zwischen den Temperaturen 46,8 und 56,8 ändern sich beim Kalium die Lücken; man kennt aber das Gesetz nicht, nach dem dieses geschieht, und man ist daher auch nicht im Stande, die für dieses Temperaturintervall aufgestellte Gleichung von dem Einfluß der Lücken zu befreien.

Matteucci hat gefunden, daß beim Wismuth die Leitungsfähigkeit beim Schmelzen wächst¹⁾; Hr. Dr. Matthiessen hat dieses Resultat bestätigt, indem er eine Methode angewandt hat, die der beim Kalium und Natrium benutzten ganz ähnlich war. Es steht dasselbe vielleicht mit der Zusammenziehung in Verbindung, die das Wismuth bei dem Schmelzen erleidet.

Um noch ein viertes Metall in derselben Hinsicht zu prüfen, untersuchte Hr. Matthiessen das Rose'sche Metallgemisch. Die graphische Darstellung der hierbei gewonnenen Resultate gab eine Curve, welche der auf das Kalium bezüglichen ganz ähnlich war. Es bot sich bei dieser Gelegenheit die Veranlassung dar, auch geprefste Drähte von Rose'schem Metall auf ihre Leitungsfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen. Dabei zeigte sich eine bemerkenswerthe Erscheinung. Wenn man nämlich einen geprefsten Draht von Rose'schem Metall allmählich erwärmt, dann abkühlen läßt, und bei steigender und bei abnehmender Wärme den Widerstand bei gewissen Temperaturen mißt, so findet man für dieselben Temperaturen dieselben Widerstände, sobald die Erwärmung nicht über 40° ungefähr gegangen ist; ist aber die Temperatur weiter gesteigert, so findet man durch die Erwärmung den Widerstand vergrößert. Die so hervorgebrachte Vergrößerung des Widerstandes verringert sich allmählich, wenn der Draht sich selbst überlassen wird. Die Verringerung geht anfangs schnell, dann langsamer und lang-

1) *Ann. de chem. et de phys., Ser. III. T. 43, p. 472.*

samer vor sich, so daß sich der Widerstand des Drahtes asymptotisch dem Werthe zu nähern scheint, den er vor der Erwärmung hatte. Bei einem Drahte, der bis 80° erhitzt war, waren noch 6 Wochen nach der Erwärmung Aenderungen in dem Widerstande merklich.

Die Möglichkeit, den Alkalimetallen und Erdmetallen die Form von Drähten zu geben, macht es leicht noch eine andere Eigenschaft derselben als die Leitungsfähigkeit für Elektrizität zu bestimmen, nämlich ihre Stellung in der thermoelektrischen Spannungsreihe. Hr. Dr. Matthiessen ist gegenwärtig mit Versuchen hierüber beschäftigt; ich werde mir später erlauben, die Resultate derselben mitzutheilen.

II. Ueber die Bewegung der Elektrizität in Drähten; von G. Kirchhoff.

Ich habe versucht eine allgemeine Theorie der Bewegung der Elektrizität in einem unendlich dünnen Drahte aufzustellen, indem ich gewisse Thatsachen, welche bei constanten elektrischen Strömen, und Strömen, deren Intensität sich nur langsam ändert, stattfinden, als allgemein geltend angenommen habe. Ich erlaube mir hier diese Theorie zu entwickeln, und ihre Anwendung auf einige einfache Fälle auseinander zu setzen.

Ich denke mir einen homogenen und überall gleich dicken Draht von kreisförmigem Querschnitt; auf der Mittellinie dieses Drahtes nehme ich einen festen und einen veränderlichen Punkt an; das Stück der Mittellinie zwischen beiden nenne ich s ; durch den veränderlichen Punkt lege ich einen Querschnitt und bezeichne die Polarcoordinaten eines Punktes dieses Querschnitts in Beziehung auf ein Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt der Mittelpunkt ist, durch ϱ und ψ . Ich will die elektromotorische Kraft

berechnen, welche die beiden Elektricitäten in der Nähe des durch s , ρ und ψ bestimmten Punktes nach der Längsrichtung des Drahtes zu trennen strebt. Diese Kraft rührt her zum Theil von vorhandener freier Elektricität, zum Theil von der Induction, die in Folge der Aenderungen der Stromstärke in allen Theilen des Drahtes stattfindet. In Beziehung auf den ersten Theil kann man von dem Coulomb'schen elektrostatischen Gesetze Gebrauch machen. Es bezeichne V die Potentialfunction der freien Elektricität in Bezug auf den betrachteten Punkt, also die Summe der einzelnen freien Elektricitätsmengen, eine jede dividirt durch ihre Entfernung von dem Punkte. Die Elektricitätsmengen sollen hierbei nach mechanischem Maafse gemessen seyn, d. h. Einheit der Elektricitätsmenge soll diejenige seyn, die auf eine gleiche Menge in der Einheit der Entfernung wirkend, die Einheit der Kraft ausübt. Ueberhaupt sollen alle Gröfsen, die in der Betrachtung vorkommen werden, Stromstärken, Widerstände u. s. w. nach mechanischem Maafse gemessen gedacht werden in der Weise, wie es Weber mehrfach in seinen elektrodynamischen Maafsbestimmungen angegeben hat. Es ist dann $-\frac{\partial V}{\partial s}$ die Kraft, mit der die freie Elektricität die Einheit positiver Elektricität in dem betrachteten Punkte nach der Richtung zu bewegen sucht, in der s wächst. Eben so grofs ist die Kraft, die auf die negative Elektricität in entgegengesetzter Richtung wirkt. Daher ist $-2\frac{\partial V}{\partial s}$ die auf die Einheit der Elektricitätsmenge bezogene, in dem betrachteten Punkte wirksame elektromotorische Kraft, die von der freien Elektricität herrührt.

Bei der Entwicklung des Werthes von V werde ich annehmen, dafs keine andere freie Elektricität auf den Draht wirkt als diejenige, die in ihm selbst sich befindet. Die Menge freier Elektricität, die zur Zeit t in dem Elemente des Drahtes enthalten ist, das dem Elemente der Mittellinie ds entspricht, werde ich durch eds bezeichnen;

es soll ds' ein zweites Element der Mittellinie seyn, und $e'ds'$ die Elektrizitätsmenge, die in dem diesem entsprechenden Drahtelemente vorhanden ist. Ich denke mir ein Stück des Drahtes, dessen Mittelpunkt in ds liegt, und dessen Länge $2s$ ist, wo s eine Gröfse bedeuten soll, die als unendlich klein gegen die Länge des ganzen Drahtes, aber zugleich als unendlich grofs gegen den Radius seines Querschnittes betrachtet werden darf. Sobald das Drahtelement, in dem die Elektrizitätsmenge $e'ds'$ sich befindet, auferhalb dieses Stückes liegt, kann man bei der Berechnung von V seine Elektrizität in der Linie ds' concentrirt, und den Punkt, auf den sich V bezieht, in der Linie ds liegend denken; es ist deshalb der Theil von V , der von dem ganzen Drahte mit Ausschluss des gedachten Stückes herrührt,

$$= \int \frac{e'ds'}{r}$$

wo r die Entfernung der Elemente ds und ds' bedeutet, und wo die Integration über die ganze Mittellinie mit Ausschluss des Stückes von der Länge $2s$ auszudehnen ist. Was den von dem abgesonderten Stücke herrührenden Theil von V anbelangt, so kann man diesen nur berechnen, wenn man die Vertheilung der freien Elektrizität innerhalb eines Querschnitts kennt. Ich werde annehmen, dafs hier, wie bei einem constanten Strome und bei dem elektrischen Gleichgewicht, sich freie Elektrizität nur an der Oberfläche befindet, und überdiess, dafs ihre Dichtigkeit in allen Punkten der Peripherie eines Querschnitts dieselbe ist. Bezeichnet α den Radius des Querschnitts, so ist hiernach die Dichtigkeit der freien Elektrizität in irgend einem Punkte der Oberfläche des gedachten Drahtstückes $= \frac{e}{2\pi\alpha}$; es ist daher, da man dasselbe seiner unendlich kleinen Länge wegen als gerade annehmen darf, der von ihm herrührende Theil von V

$$= \frac{e}{2\pi} \int_{-s}^{+s} \int_0^{2\pi} \frac{dx'd\psi'}{\sqrt{x'^2 + \alpha^2 + \varrho^2 - 2\alpha\varrho \cos(\psi' - \psi)}}$$

Es ist hier α' für $s' - s$ geschrieben, und ψ' bedeutet den Winkel zwischen dem nach einem Elemente der Drahtoberfläche gezogenen Radius und der Linie, von welcher aus der Winkel ψ gezählt wird. Führt man die Integration nach α' aus, und benutzt, daß ε gegen α und gegen ρ unendlich groß ist, so findet man diesen Ausdruck

$$= \frac{e}{\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' \left(\lg 2\varepsilon - \lg \sqrt{\alpha^2 + \rho^2 - 2\alpha\rho \cos(\psi' - \psi)} \right)$$

d. h.

$$= 2e \left(\lg 2\varepsilon - \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\psi' \lg \sqrt{\alpha^2 + \rho^2 - 2\alpha\rho \cos(\psi' - \psi)} \right)$$

Setzt man

$$\int_0^{2\pi} d\psi' \lg \sqrt{\alpha^2 + \rho^2 - 2\alpha\rho \cos(\psi' - \psi)} = U,$$

so muß die Differentialgleichung

$$\frac{\partial^2 U}{\partial \rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{\partial U}{\partial \rho} + \frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2 U}{\partial \psi^2} = 0$$

erfüllt werden, weil die mit $d\psi'$ unter dem Integralzeichen multiplicirte GröÙe für jeden Werth von ψ' dieser Gleichung genügt; man sieht aber leicht, indem man als Veränderliche, nach der zu integrieren ist, an Stelle von ψ' $\psi' - \psi$ einführt, daß U von ψ unabhängig ist; es muß also

$$\frac{d^2 U}{d\rho^2} + \frac{1}{\rho} \frac{dU}{d\rho} = 0$$

seyn; hieraus folgt aber

$$U = C_1 \lg \rho + C_2,$$

wo C_1 und C_2 zwei unbekannte Constanten bedeuten. Diese lassen sich leicht bestimmen, indem man ρ unendlich klein gegen α annimmt; die Ausführung der Integration in dem Ausdrücke von U giebt dann

$$U = 2\pi \lg \alpha,$$

woraus folgt, daß $C_1 = 0$ ist, und U für alle vorkommenden Werthe von ρ diesen constanten Werth hat. Es ist

mithin der Theil von V , der von dem Drahtstücke 2ϵ herrührt,

$$= 2e \lg \frac{2\epsilon}{a},$$

und also

$$V = 2e \lg \frac{2\epsilon}{a} + \int \frac{e' ds'}{r} \quad (1),$$

wobei die Integration über den ganzen Draht mit Ausnahme des Stückes 2ϵ auszudehnen ist.

Es handelt sich nun darum den Ausdruck zu bilden für die elektromotorische Kraft, die in dem betrachteten Punkte inducirt wird durch die Aenderungen der Stromintensität in allen Theilen des Drahtes.

Wenn in einem Leiterelemente, dessen Länge l' ist, die Stromintensität, die durch i' bezeichnet werden soll, sich ändert, so wird dadurch in einem zweiten Leiterelemente eine elektromotorische Kraft inducirt, die bezogen auf die Einheit der Elektrizitätsmenge, nach Weber ¹⁾,

$$= - \frac{8}{c^2} \frac{\partial i'}{\partial t} \frac{l'}{r} \cos \theta \cdot \cos \theta'$$

ist, wo θ und θ' die Winkel bezeichnen, die die beiden Elemente bilden mit der von dem ersten nach dem zweiten gezogenen Linie, r die Länge dieser Linie und c die constante Geschwindigkeit, mit der zwei Elektrizitätstheile gegen einander bewegt werden müssen, damit sie keine Kraft auf einander ausüben.

Für alle Theile des Drahtes mit Ausnahme des schon vorher betrachteten Stückes von der Länge 2ϵ kann man die elektrischen Ströme in der Mittellinie concentrirt sich denken; der Theil der gesuchten inducirten elektromotorischen Kraft, der von dem Drahte mit Ausschluss des genannten Stückes herrührt, ist daher

$$- \frac{8}{c^2} \int \frac{\partial i'}{\partial t} \frac{ds'}{r} \cos \theta \cdot \cos \theta'$$

wo i' die Intensität des Stromes bedeutet, der durch den Querschnitt des Drahtes an dem Orte von ds' fließt, θ und θ'

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen 1846 S. 354 und 1856 S. 268.

die Winkel, die die Elemente ds und ds' mit der Linie bilden, die von diesem nach jenem gezogen ist, r die Länge dieser Linie, und wo die Integration über den ganzen Draht mit Ausschluss des bezeichneten Stückes zuzudehnen ist.

In diesem Stücke darf man die Ströme nicht mehr in einer Linie concentrirt sich denken, dafür darf man sie aber als gerade und parallel mit ds betrachten. Durch den Anfangspunkt von ds' denke man sich einen Querschnitt des Drahtes gelegt, und bezeichne durch ρ' , ψ' die Polarcoordinaten eines Punktes desselben in Beziehung auf ein Coordinatensystem, dessen Anfangspunkt der Mittelpunkt ist, und dessen Axe parallel der Linie ist, von der aus der Winkel ψ gerechnet wird; bedeutet dann J' die Stromdichtigkeit in dem durch ρ' und ψ' bestimmten Punkte, so erhält man für den Theil der inducirten elektromotorischen Kraft, der von dem Drahtstücke 2ϵ herrührt, den Ausdruck:

$$-\frac{8}{c^2} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \int_{-\epsilon}^{+\epsilon} \frac{\partial J'}{\partial t} \cdot \frac{\rho' d\rho' d\psi' x'^2 dx'}{(x'^2 + \rho'^2 + \epsilon'^2 - 2\rho\epsilon' \cos(\psi' - \psi))^{\frac{3}{2}}}$$

Da man J' als unabhängig von x' ansehen kann, so lässt sich die Integration nach x' leicht ausführen; benutzt man dabei, dass ϵ unendlich groß ist gegen alle Werthe von ρ und ρ' , so findet man:

$$-\frac{16}{c^2} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \frac{\partial J'}{\partial t} \rho' d\rho' d\psi' [\lg 2\epsilon - 1 - \lg \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\epsilon' \cos(\psi' - \psi)}].$$

Da aber

$$\int_0^\alpha \int_0^{2\pi} J' \rho' d\rho' d\psi' = i$$

ist, so ist dieser Ausdruck

$$\begin{aligned} &= -\frac{16}{c^2} \left[(\lg 2\epsilon - 1) \frac{\partial i}{\partial t} \right. \\ &\quad \left. - \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \frac{\partial J'}{\partial t} \rho' d\rho' d\psi' \lg \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\epsilon' \cos(\psi' - \psi)} \right]. \end{aligned}$$

Es wird daher die ganze inducirte elektromotorische Kraft

$$= -\frac{8}{c^2} \frac{\partial W}{\partial t},$$

wenn man setzt:

$$W = \int i' \frac{ds'}{r} \cos \theta \cos \theta' + 2i (\lg 2\varepsilon - 1) \\ - 2 \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} J \varrho' d\varrho' d\psi' \lg \sqrt{\varrho^2 + \varrho'^2 - 2\varrho\varrho' \cos(\psi' - \psi)}.$$

Bei einem stationären elektrischen Strome ist die Stromdichtigkeit gleich dem Producte aus der, auf die Einheit der Elektrizitätsmenge bezogenen, elektromotorischen Kraft in die Leitungsfähigkeit; ich mache die Annahme, daß dasselbe auch stattfindet, wenn der Strom kein stationärer ist. Diese Annahme wird erfüllt seyn, wenn die auf die Elektrizitätstheilchen wirkenden Kräfte, welche den Widerstand ausmachen, so mächtig sind, daß die Zeit, während welcher ein Elektrizitätstheilchen noch in Bewegung bleibt nach dem Aufhören von beschleunigenden Kräften in Folge der Trägheit, als unendlich klein angesehen werden darf selbst gegen die kleinen Zeiträume, welche bei einem nicht stationären elektrischen Strome in Betracht kommen. Nach dieser Annahme hat man, wenn k die Leitungsfähigkeit des Drahtes, J die Stromdichtigkeit in dem durch die Werthe von s , ϱ und ψ bestimmten Punkte zur Zeit t bedeutet, die Gleichung:

$$J = -2k \left(\frac{\partial V}{\partial s} + \frac{4}{c^2} \frac{\partial W}{\partial t} \right).$$

Aus diesem Ausdruck der Stromdichtigkeit J leite ich einen Ausdruck für die Stromstärke i ab, indem ich jenen mit $\varrho d\varrho d\psi$ multiplicire und in Bezug auf ϱ von 0 bis α , in Bezug auf ψ von 0 bis 2π integriere; da V von ϱ und ψ unabhängig ist, so erhalte ich, wenn ich

$$w = \frac{1}{\pi \alpha^2} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} W \varrho d\varrho d\psi$$

setze:

$$i = -2\pi k \alpha^2 \left(\frac{\partial V}{\partial s} + \frac{4}{c^2} \frac{\partial w}{\partial t} \right) \quad (2).$$

Dabei wird:

$$w = \int i \frac{ds'}{r} \cos \theta \cos \theta' + 2i (\lg 2r - 1) \\ - \frac{2}{\pi \alpha^2} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} J \rho' d\rho' d\psi' \rho d\rho d\psi \lg \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos(\psi' - \psi)}.$$

Das Integral:

$$\int_0^{2\pi} d\psi \lg \sqrt{\rho^2 + \rho'^2 - 2\rho\rho' \cos(\psi' - \psi)}$$

ist von derselben Form als das oben betrachtete und mit U bezeichnete: aus den dort angeführten Schlüssen folgt, dass dasselbe $= 2\pi \lg \rho'$ ist, wenn $\rho' > \rho$, und $= 2\pi \lg \rho$, wenn $\rho' < \rho$. Mit $\rho d\rho$ multiplicirt und von 0 bis α integrirt giebt daher diesen Ausdruck:

$$\pi \alpha^2 \left(\lg \alpha - \frac{\alpha^2 - \rho'^2}{2\alpha^2} \right).$$

Das dritte Glied in dem Ausdruck von w wird also, da

$$\int_0^\alpha \int_0^{2\pi} J \rho' d\rho' d\psi' = i$$

gesetzt werden darf:

$$= -2i \lg \alpha + \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \frac{\alpha^2 - \rho'^2}{\alpha^2} J \rho' d\rho' d\psi';$$

es ergibt sich also:

$$w = \int i \frac{ds'}{r} \cos \theta \cos \theta' + 2i \left(\lg \frac{2r}{\alpha} - 1 \right) \\ + \int_0^\alpha \int_0^{2\pi} \frac{\alpha^2 - \rho'^2}{\alpha^2} J \rho' d\rho' d\psi'.$$

Das übrig gebliebene Doppelintegral kann nicht auf eine einfache Form zugeführt werden, da J eine unbekannte Function von ρ' ist; sein Werth aber kann vernachlässigt werden gegen das Glied $2i \left(\lg \frac{2r}{\alpha} - 1 \right)$, und für dieses darf man setzen $2i \lg \frac{2r}{\alpha}$, wenn nur die Dicke des

Drahtes klein genug ist gegen die Dimensionen der Figur, welche seine Mittellinie bildet; denn man wird dann ε so wählen können, daß $\lg \frac{2\varepsilon}{a}$ eine unendlich große Zahl, und ε doch noch unendlich klein gegen die Dimensionen der genannten Figur ist. Unter dieser Voraussetzung wird also:

$$w = 2i \lg \frac{2\varepsilon}{a} + \int i \frac{ds'}{r} \cos \theta \cos \theta', \quad (3)$$

wo die Integration über den ganzen Draht mit Ausschluss des Stückes von der Länge 2ε auszudehnen ist.

Zu den Gleichungen 1, 2 und 3 zwischen den 4 Größen i , e , V , w läßt sich noch eine vierte hinzufügen.

Durch den Anfangspunkt und den Endpunkt von ds denke man sich zwei Querschnitte gelegt; in den ersten tritt in der Zeit ds in das von beiden begränzte Drahtelement die Menge positiver Elektricität $i dt$; durch den zweiten tritt in derselben Zeit aus dem Drahtelemente die Menge positiver Elektricität $(i + \frac{\partial i}{\partial s} ds) dt$; das Drahtelement verliert also in der Zeit dt an positiver Elektricität $\frac{\partial i}{\partial s} ds dt$; die negative Elektricität strömt in gleichen Mengen durch beide Querschnitte in entgegengesetzter Richtung; das Drahtelement gewinnt also in der Zeit dt an negativer Elektricität so viel, als es an positiver verliert; seine freie Elektricität, d. h. der Unterschied seiner positiven und seiner negativen, verringert sich also in dem Zeitelemente um $2 \frac{\partial i}{\partial s} ds dt$; diese freie Elektricität ist aber eds , und daher ist

$$2 \frac{\partial i}{\partial s} = - \frac{\partial e}{\partial t}. \quad (4).$$

- 1) Der Ableitung dieser Gleichung liegt die Vorstellung zu Grunde, daß auch bei dem nicht stationären Strome durch jeden Querschnitt des Leiters gleichzeitig gleiche Mengen der beiden Elektricitäten in entgegengesetzter Richtung sich bewegen. Vollte man diese Vorstellung nicht festhalten, so würde aber die Gleichung doch noch gelten; man müßte dann

Die in den vier, mit Zahlen bezeichneten Gleichungen enthaltene Theorie will ich jetzt weiter entwickeln unter der Voraussetzung, daß die Gestalt der Mittellinie des Drahtes der Art ist, daß nie die Entfernung zweier Punkte derselben, zwischen denen ein endliches Stück des Drahtes liegt, unendlich klein ist. Es wird durch diese Voraussetzung der Fall ausgeschlossen, daß Inductionsrollen sich in der Leitung befinden. Durch dieselbe vereinfachen sich wesentlich die Gleichungen 1 und 3.

Bezeichnet A den Ort des Elementes ds und bezeichnen B und C zwei Punkte, die auf den beiden Seiten in endlicher Entfernung von A auf dem Drahte liegen, so ist das Integral

$$\int \frac{e' ds'}{r},$$

ausgedehnt über den ganzen Draht mit Ausschluss des Stückes BAC eine endliche GröÙe, also unendlich klein gegen $2e \lg \frac{2\epsilon}{a}$; es darf deshalb in der Gleichung 1 dieses Integral nur ausgedehnt werden über das Stück BAC mit Ausschluss des Theiles 2ϵ . Bezeichnet man daher durch σ den Bogen zwischen A und einem variablen Punkte des Drahtes, so darf das genannte Integral gesetzt werden:

$$= \int_1^{AB} \frac{e' d\sigma}{r} + \int_1^{AC} \frac{e' d\sigma}{r}.$$

Die GröÙe $\frac{e'}{r}$ ist eine Function von σ , die sich dem Werthe $\frac{e}{\sigma}$ nähert, wenn σ sich der 0 nähert; die Integrale

$$\int_1^{AB} \left(\frac{e'}{r} - \frac{e}{\sigma} \right) d\sigma \quad \text{und} \quad \int_1^{AC} \left(\frac{e'}{r} - \frac{e}{\sigma} \right) d\sigma$$

haben daher endliche Werthe, denn die zu integrirende Function wird nie unendlich groß; man darf deshalb für das in der Gleichung 1 vorkommende Integral auch setzen:

nur die Stromintensität definiren als das arithmetische Mittel aus den Mengen beider Elektricitäten, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters in entgegengesetzter Richtung gehen.

$$\int_1^{AB} \frac{e d\sigma}{\sigma} + \int_1^{AC} \frac{e d\sigma}{\sigma}$$

$$\text{d. h. } e \lg \frac{AB}{\epsilon} + e \lg \frac{AC}{\epsilon}.$$

Die Wahl der Längen AB und AC ist willkürlich, nur müssen dieselben endlich seyn gegen die Länge des Drahtes; man wird für beide die Hälfte dieser Länge setzen dürfen; bezeichnet man die ganze Länge durch l , so wird also die Gleichung 1:

$$V = 2e \lg \frac{2\epsilon}{a} + 2e \lg \frac{l}{2\epsilon},$$

d. h.

$$V = 2e \lg \frac{l}{a}.$$

Durch Betrachtungen ganz derselben Art sieht man ein, dafs die Gleichung 3 eine ähnliche Form erhält; so wird:

$$w = 2i \lg \frac{l}{a}.$$

Diese Werthe von V und w sind in Gleichung 2 zu substituiren; thut man dieses, setzt der Kürze wegen

$$\lg \frac{l}{a} = \gamma$$

und bezeichnet den Widerstand des ganzen Drahtes, d. h. die Gröfse

$$\frac{l}{k\pi a^2}$$

durch r , so erhält man:

$$i = -4\gamma \frac{l}{r} \left(\frac{\partial e}{\partial s} + \frac{4}{c^2} \frac{\partial i}{\partial t} \right).$$

Aus dieser Gleichung, in Verbindung mit der Gleichung 4, nämlich

$$2 \frac{\partial i}{\partial s} = -\frac{\partial e}{\partial t},$$

sind i und e als Functionen von s und t zu bestimmen.

Eine particuläre Lösung dieser Differentialgleichungen findet man, indem man

$$e = X \sin ns$$

$$i = Y \cos ns$$

setzt, wo n eine willkürliche Constante bezeichnet, und X und Y unbekannte Functionen von t bedeuten. Die Gleichungen werden hierdurch:

$$Y = -4\gamma \frac{l}{r} \left(nX + \frac{4}{c^2} \frac{dY}{dt} \right)$$

$$2nY = \frac{dX}{dt}.$$

Durch Elimination von Y ergibt sich hieraus:

$$\frac{d^2 X}{dt^2} + \frac{c^2 r}{16\gamma l} \frac{dX}{dt} + \frac{c^2 n^2}{2} X = 0.$$

Das allgemeine Integral dieser Differentialgleichung ist:

$$X = C_1 e^{-\lambda_1 t} + C_2 e^{-\lambda_2 t},$$

wo C_1 und C_2 zwei willkürliche Constanten bedeuten, e die Basis der natürlichen Logarithmen ist, und λ_1 und λ_2 die Wurzeln der quadratischen Gleichung sind:

$$\lambda^2 - \frac{c^2 r}{16\gamma l} \lambda + \frac{c^2 n^2}{2} = 0.$$

Die Werthe von λ_1 und λ_2 sind demzufolge:

$$\frac{c^2 r}{32\gamma l} \left[1 \pm \sqrt{1 - \left(\frac{32\gamma}{c r \sqrt{2}} n l \right)^2} \right].$$

Um ein Urtheil darüber zu gewinnen, ob diese Wurzeln reell oder imaginär sind, soll ein specieller Fall betrachtet werden. Es sey der Draht der Jacobi'sche Widerstandsetalon, dessen Widerstand Weber gemessen hat. Dieser Draht ist ein Kupferdraht von 7^m,620 Länge und 0^{mm},333 Radius. Der Werth von γ ist hiernach sehr nahe = 10. Den Widerstand desselben nach elektromagnetischem Maafse hat Weber ¹⁾

$$= 598 \cdot 10^7$$

gefunden bei Zugrundelegung von Millimeter und Sekunde als Einheiten der Länge und der Zeit. Um den Widerstand nach mechanischem Maafse, also den Werth von r ,

1) Elektrodynamische Maafbestimmungen 1850, S. 252.

zu finden, hat man diesen Werth mit $\frac{8}{c^3}$ zu multipliciren. Da nun, bei Benutzung derselben Einheiten ¹⁾,

$$c = 4,39 \cdot 10^{11}$$

$$\text{ist, so ergiebt sich} \quad r = 2,482 \cdot 10^{-13}.$$

Es folgt hieraus

$$\frac{32\gamma}{rc\sqrt{2}} = 2070.$$

Die Gröfse n , welche noch unbestimmt gelassen ist, soll später so gewählt werden, dafs nl ein Vielfaches von π ist. Es wird dann das negative Glied unter dem Wurzelzeichen in den Ausdrücken von λ_1 und λ_2 so grofs seyn gegen 1, dafs es als unendlich grofs wird betrachtet werden dürfen. Dieser Umstand bringt eine bedeutende Vereinfachung der Aufgabe hervor. Es soll im Folgenden nur der Fall untersucht werden, dafs derselbe Umstand stattfindet, d. h., dafs

$$\frac{32\gamma}{rc\sqrt{2}}$$

als unendlich grofs gegen 1 angesehen werden kann; es wird diese Voraussetzung um so näher erfüllt seyn, je kleiner der Widerstand des Drahtes bei gleichbleibendem Verhältnifs zwischen Länge und Radius ist; es wird aber dieser Widerstand noch beträchtlich gröfser als der des Jacobi'schen Drahtes seyn dürfen, ohne dafs die Resultate, zu denen wir gelangen werden, aufhören werden Gültigkeit zu besitzen.

Unter den gemachten Voraussetzungen werden die Werthe von λ_1 und λ_2

$$h \pm \frac{cn}{\sqrt{2}} \sqrt{-1},$$

wo der Kürze wegen

$$\frac{c^3 r}{32\gamma l} = h$$

1) Elektrodynamische Maafsbestimmungen (Weber und Kohlrausch) 1856, S. 264.

gesetzt ist. Durch Einführung neuer Constanten an Stelle von C_1 und C_2 kann man dann den Ausdruck von X auf die Form bringen:

$$X = e^{-\lambda t} \left(A \cos \frac{cnt}{\sqrt{2}} + B \sin \frac{cnt}{\sqrt{2}} \right).$$

Dabei ergibt sich

$$Y = -\frac{e^{-\lambda t}}{2} \left\{ \left(\frac{h}{n} A - \frac{c}{\sqrt{2}} B \right) \cos \frac{cnt}{\sqrt{2}} + \left(\frac{c}{\sqrt{2}} A + \frac{h}{n} B \right) \sin \frac{cnt}{\sqrt{2}} \right\}.$$

Ich werde voraussetzen, daß für $t=0$, $i=0$, also auch $Y=0$ ist; diese Bedingung giebt:

$$B = \frac{A}{\frac{nc}{h\sqrt{2}}};$$

die Gröfse n soll, wie oben schon bemerkt wurde, einem Vielfachen von $\frac{\pi}{t}$ gleichgesetzt werden; es wird deshalb der Nenner des Ausdrucks von B gleich einem Vielfachen von

$$\pi \cdot \frac{c}{ht\sqrt{2}}$$

seyn; die hier mit π multiplicirte Gröfse ist aber

$$= \frac{32\gamma}{rc\sqrt{2}},$$

d. h. gerade die, von der vorausgesetzt wurde, daß sie unendlich groß wäre; es wird deshalb B unendlich klein gegen A seyn, und man wird setzen können:

$$X = A \cdot e^{-\lambda t} \cdot \cos \frac{cnt}{\sqrt{2}}$$

$$Y = -\frac{c}{2\sqrt{2}} A e^{-\lambda t} \sin \frac{cnt}{\sqrt{2}}.$$

Multiplicirt man diese Ausdrücke resp. mit $\sin ns$ und $\cos ns$ und setzt die Producte den Gröfsen e und i gleich, so erhält man eine particuläre Lösung der für e und i geltenden Differentialgleichungen. Diese Lösung läßt sich

dadurch verallgemeinern, dafs man in ihr zu s eine willkürliche Constante addirt: dadurch erhält man:

$$e = e^{-ht} \cos \frac{cnt}{\sqrt{2}} (A \sin ns + A' \cos ns)$$

$$i = -\frac{c}{2\sqrt{2}} e^{-ht} \sin \frac{cnt}{\sqrt{2}} (A \cos ns - A' \sin ns).$$

Eine particuläre Lösung von anderer Form, die ebenfalls der Bedingung genügt, dafs für $t=0$ i verschwindet, ist:

$$e = a + bs$$

$$i = -\frac{c^2}{8h} b (1 - e^{-2ht}),$$

wo a und b zwei willkürliche Constanten bezeichnen. Dafs den beiden Differentialgleichungen hierdurch genügt wird, davon überzeugt man sich leicht, wenn man benutzt, dafs die eine durch die Einführung der Gröfse h die Gestalt erhält:

$$2hi = -\left(\frac{c^2}{4} \frac{\partial e}{\partial s} + \frac{\partial i}{\partial t}\right).$$

Man erhält eine Lösung, die man den anderweitigen Bedingungen der Aufgabe anpassen kann, wenn man e und i gleich Summen von particulären Lösungen der angegebenen Formen setzt.

Es soll nun der Fall näher betrachtet werden, dafs der Draht ein in sich zurückkehrender ist. In diesem Falle müssen e und i gleiche Werthe erhalten für $s=0$ und für $s=l$, und zwar mufs dieses stattfinden, welches auch der Anfangspunkt von s seyn möge; das erfordert, dafs e und i Functionen von s sind, die periodisch sind um l ; hierzu ist nöthig, dafs

$$b = 0 \text{ und } n = m \frac{2\pi}{l}$$

ist, wo m eine ganze Zahl bedeutet. Man hat daher für e und i die folgenden Ausdrücke:

$$\begin{aligned}
e &= e^{-\lambda t} \sum_1^{\infty} A_n \cos m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \cdot \sin m \frac{2\pi}{l} s \\
&+ a + e^{-\lambda t} \sum_1^{\infty} A'_n \cos m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \cdot \cos m \frac{2\pi}{l} s \\
i &= -\frac{c}{2\sqrt{2}} e^{-\lambda t} \sum_1^{\infty} A_n \sin m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \cdot \cos m \frac{2\pi}{l} s \\
&+ \frac{c}{2\sqrt{2}} e^{-\lambda t} \sum_1^{\infty} A'_n \sin m \frac{2\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t \cdot \sin m \frac{2\pi}{l} s
\end{aligned}$$

Die Constanten a , A , A' lassen sich nach dem Fourier'schen Satze bestimmen, wenn für $t=0$ e als Function von s gegeben ist. Die Lösung läßt sich aber noch auf eine andere Form bringen, welche deutlicher das Characteristische derselben zeigt.

Es sey für $t=0$

$$e = f(s);$$

die Ausdrücke unter den Summenzeichen in e und i forme man um nach den Gleichungen

$$\cos x \sin y = \frac{1}{2} \sin(y+x) + \frac{1}{2} \sin(y-x)$$

$$\cos x \cos y = \frac{1}{2} \cos(y+x) + \frac{1}{2} \cos(y-x)$$

$$\sin x \sin y = -\frac{1}{2} \cos(y+x) + \frac{1}{2} \cos(y-x);$$

wenn man dann erwägt, daß die Function f nothwendig um l periodisch ist, so sieht man ein, daß die Ausdrücke von n und i folgendermaßen sich schreiben lassen:

$$e = a + \frac{1}{2} e^{-\lambda t} \left[f\left(s + \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) + f\left(s - \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) - 2a \right]$$

$$i = -\frac{c}{4\sqrt{2}} e^{-\lambda t} \left[f\left(s + \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) - f\left(s - \frac{c}{\sqrt{2}} t\right) \right].$$

Die Gröfse a ist dabei bestimmt durch die Gleichung:

$$a = \frac{1}{l} \int_0^l f(s) ds;$$

d. h. la ist die Menge freier Electricität, die der ganze Draht enthält.

Der Ausdruck von e zeigt eine sehr merkwürdige Analogie zwischen der Fortpflanzung der Elektrizität in dem Drahte und der Fortpflanzung einer Welle in einer gespannten Saite oder einem longitudinal schwingenden elastischen Stabe. Wenn $a=0$, d. h. die Gesammtmenge der freien Elektrizität gleich 0 ist, so zerfällt, wie ich mich ausdrücken will, die Elektrizität in zwei Wellen von gleicher Stärke, die in entgegengesetzten Richtungen mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{2}}$ durch den Draht laufen. Dabei nimmt die Dichtigkeit der Elektrizität überall proportional mit $e^{-\lambda t}$ ab. Diese Abnahme ist aber im Vergleich mit der Geschwindigkeit der Wellen eine sehr langsame. Die Zeit nämlich, welche eine jede von beiden Wellen zu einem Umlaufe gebraucht, ist $= \frac{l\sqrt{2}}{c}$, und daher das Verhältniß der Dichtigkeiten der Elektrizität an einem Punkte vor und nach einem Umlaufe das von

$$1 : e^{-\frac{\lambda l\sqrt{2}}{c}};$$

dieses Verhältniß ist aber unendlich wenig von 1 verschieden, da der Exponent von e der gemachten Voraussetzung gemäß unendlich klein ist. Im Vergleich mit Geschwindigkeiten, welche unserer Anschauung zugänglich sind, wird freilich die Abnahme der elektrischen Dichtigkeit immer eine sehr schnelle seyn. Wäre der Draht der Jacobi'sche Widerstands-Etalon, so wäre $\frac{1}{\lambda}$ sehr nahe gleich dem 2000sten Theile einer Sekunde; es würde mithin in diesem kurzen Zeitraume die elektrische Dichtigkeit in dem Verhältniß von $e : 1$, d. h. von 2,7 : 1 abnehmen.

Wenn a nicht gleich 0 ist, oder die mittlere Dichtigkeit der Elektrizität nicht gleich 0 ist, so ändert sich, wie der Ausdruck von e zeigt, der Ueberschuß der Dichtigkeit über die mittlere Dichtigkeit gerade so, als ob die letztere gleich 0 wäre.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer elektrischen

Welle hat sich hier $= \frac{c}{\sqrt{2}}$ ergeben, also als unabhängig sowohl von dem Querschnitt, als von der Leitungsfähigkeit des Drahtes, als endlich von der Dichtigkeit der Elektrizität; ihr Werth ist der von 41950 Meilen in einer Sekunde, also sehr nahe gleich der Geschwindigkeit des Lichtes im leeren Raume.

Wenn der Draht nicht ein in sich zurückkehrender ist, so darf die GröÙe b nicht gleich 0 seyn, und die GröÙen n können andere Werthe als in dem betrachteten Falle haben; dafür sind für die Enden des Drahtes gewisse Gleichungen zu erfüllen, je nach den Bedingungen, denen die Enden unterworfen sind. Ist ein Ende isolirt, so muß an diesem immer $i = 0$ seyn; ist dasselbe mit der Erde in vollkommene Verbindung gesetzt, so muß hier das Potential V , also auch \bar{e} für alle Werthe von t verschwinden. Es hat keine Schwierigkeit, die Ausdrücke für e und i zu bilden für die Fälle, daß beide Enden isolirt, beide mit der Erde verbunden sind, oder das eine isolirt, das andere mit der Erde in Verbindung gesetzt ist. Es zeigt sich dabei, daß an einem Ende immer eine Reflexion der Welle, die es trifft, stattfindet; ist das Ende zur Erde abgeleitet, so ist mit der Reflexion eine Umkehrung der Welle verbunden, d. h. es geht negative Elektrizität von demselben aus, wenn es von positiver getroffen wurde; an einem isolirten Ende findet die Reflexion ohne Umkehrung statt. Es entspricht also in gewisser Hinsicht das abgeleitete Ende dem festen Ende eines longitudinal schwingenden Stabes, das isolirte dem freien Ende des Stabes.

Es soll näher ein anderer hierher gehöriger Fall betrachtet werden. Es soll nämlich untersucht werden, wie sich die Elektrizität in dem Schließungsdrahte einer galvanischen Kette bewegt, bevor der Strom ein stationärer geworden ist. Ich werde dabei voraussetzen, daß der Widerstand der Kette unendlich klein gegen den des Schließungsdrahtes, und daß der eine Pol derselben vollkommen zur Erde abgeleitet ist. Mit diesem soll der Anfang des Draht-

tes verbunden seyn mit dem andern das Ende desselben zur Zeit $t = 0$ in Verbindung gesetzt werden. Man wird dann annehmen dürfen, daß im Anfange des Drahtes, oder für $s = 0$, das Potential immer gleich 0 ist, und im Ende, oder für $s = l$, immer einen constanten, von der elektromotorischen Kraft der Kette abhängigen Werth hat. Dieser Werth muß, wenn K die elektromotorische Kraft bedeutet, $\frac{1}{4}K$ seyn. Die Bedingungen, denen die Ausdrücke von e und i genügen müssen, sind daher die folgenden;

Es muß für

$$\begin{aligned} s = 0 & & e = 0 \\ s = l & & e = \frac{1}{4}K \\ t = 0 & & e = 0 \end{aligned}$$

seyn.

Der ersten Bedingung wegen müssen die Größen $A' = 0$ seyn, und es muß auch $a = 0$ seyn. Da für $s = l$ e unabhängig von t seyn soll, so müssen die Größen n der Bedingung genügen

$$\sin nl = 0,$$

d. h. es muß

$$n = m \frac{\pi}{l}$$

seyn, wo m eine ganze Zahl bedeutet. Damit überdies e für $s = l$ den angegebenen Werth annehme, muß

$$b = \frac{1}{4\gamma l} K$$

gemacht werden.

Setzt man der Kürze wegen

$$\frac{\pi}{l} \frac{c}{\sqrt{2}} t = \tau$$

und

$$\frac{\pi}{l} s = \varphi,$$

so hat man hiernach für e die Gleichung:

$$e = \frac{K}{4\gamma l} s + e^{-\lambda t} \sum_1^{\infty} A_n \cos m\tau \sin m\varphi.$$

Die Constanten A bestimmen sich durch die letzte Be-

dingung; nach dieser muß für alle Werthe von φ zwischen 0 und π

$$\frac{K}{4\gamma\pi} \varphi = - \sum_1^{\infty} A_n \sin m\varphi$$

seyn; aber nach dem Fourier'schen Satze gilt zwischen denselben Gränzen die Gleichung:

$$\varphi = -2 \sum_1^{\infty} (-1)^n \frac{1}{m} \sin m\varphi;$$

man hat daher zu setzen:

$$A_n = (-1)^n \frac{K}{4\gamma\pi} \frac{1}{m}.$$

Man erhält dadurch:

$$e = \frac{K}{4\gamma} \left\{ \frac{s}{t} + \frac{2}{\pi} e^{-\lambda t} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \cos m\tau \sin m\varphi \right\}.$$

Bildet man den entsprechenden Ausdruck von i und erinnert sich dabei an die Gleichung, durch welche h definiert worden ist, so findet man:

$$i = -\frac{K}{r} (1 - e^{-2\lambda t}) - \frac{cK}{4\sqrt{2}\gamma\pi} e^{-\lambda t} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \sin m\tau \cos m\varphi.$$

Es soll nun die Bedeutung dieser Ausdrücke entwickelt werden; zunächst die des Ausdruckes von i . Es kommt dabei vornehmlich darauf an, den Werth der in demselben vorkommenden Summe zu finden. In derselben soll φ als eine Constante angesehen, und sie als eine Function von τ betrachtet werden. Diese Function ist periodisch um 2π ; sie hat ferner entgegengesetzte Werthe für τ und $2\pi - \tau$; es genügt also die Werthe zu ermitteln, die sie durchläuft, wenn τ zwischen 0 und π liegt. Es ist

$$\begin{aligned} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \sin m\tau \cos m\varphi &= \frac{1}{2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \sin m(\tau + \varphi) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \sin m(\tau - \varphi). \end{aligned}$$

Es ist aber die Summe:

$$\sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \sin mx,$$

wenn x zwischen $-\pi$ und $+\pi$ liegt, $= -\frac{x}{2}$, und, weil sie periodisch um 2π ist, daher allgemein

$$= -\frac{1}{2}(x - 2p\pi),$$

wo p diejenige ganze Zahl bedeutet, für welche $x - 2p\pi$ zwischen $-\pi$ und $+\pi$ liegt. Bei den Gränzen, welche für τ angenommen sind, liegt $\tau - \varphi$ immer zwischen $-\pi$ und $+\pi$, da φ für alle Punkte des Drahtes einen Werth zwischen 0 und π hat. Es ist deshalb:

$$\sum \frac{(-1)^n}{m} \cdot \sin m(\tau - \varphi) = -\frac{\tau - \varphi}{2}.$$

Was den Werth von $\tau + \varphi$ anbetrifft, so kann dieser kleiner oder gröfser als π seyn. Es wird

$$\begin{aligned} \sum \frac{(-1)^n}{m} \sin m(\tau + \varphi) &= -\frac{\tau + \varphi}{2}, & \text{wenn } \varphi < \pi - \tau \\ &= -\frac{\tau + \varphi}{2} + \pi & \text{» } \varphi > \pi - \tau. \end{aligned}$$

Es folgt daraus:

$$\begin{aligned} \sum \frac{(-1)^n}{m} \cos m\tau \cos m\varphi &= -\frac{\tau}{2}, & \text{wenn } \varphi < \pi - \tau \\ &= -\frac{\tau}{2} + \frac{\pi}{2} & \text{» } \varphi > \pi - \tau. \end{aligned}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dafs τ zwischen 0 und π liegt liegt es zwischen π und 2π , so ergiebt sich dieselbe Summe

$$= \pi - \frac{\tau}{2}, \text{ wenn } \varphi < \tau - \pi$$

und

$$= \frac{\pi}{2} - \frac{\tau}{2}, \text{ » } \varphi > \tau - \pi.$$

Um für gröfsere Werthe von τ die Summe zu finden, hat man sich daran zu erinnern, dafs dieselbe periodisch um 2π ist.

Es geht hieraus hervor, dafs es in jedem Augenblicke in dem Drahte einen Punkt giebt, in welchem die Strom-

intensität einen Sprung erleidet. Dieser Punkt liegt zur Zeit $t = 0$ am Ende des Drahtes; schreitet von hier mit der Geschwindigkeit $\frac{c}{\sqrt{2}}$ gegen den Anfang vor; geht, sobald er diesen erreicht hat, mit derselben Geschwindigkeit gegen das Ende hin, kehrt hier wieder um, und durchläuft so fortwährend die Länge des Drahtes mit derselben Geschwindigkeit hin und hergehend. In jedem von den beiden Theilen, in welche der Draht in einem Augenblicke durch diesen Punkt getheilt wird, findet dabei in diesem Augenblicke überall dieselbe Stromintensität statt, so daß wenn s und i zu rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes gemacht werden, eine Linie entsteht von der Form der Fig. 12 Taf. II gezeichneten. Die Stromintensität ist vor dem Punkte, in dem der Sprung stattfindet, abgesehen vom Vorzeichen, immer die kleinere, hinter ihm die größere, die Worte *vor* und *hinter* dabei im Sinne der Bewegung des Punktes gebraucht; die Fig. 12 Taf. II gilt daher nur für einen Augenblick, in dem dieser Punkt vom Ende des Drahtes nach dem Anfange läuft; auf einen Augenblick, in dem das Entgegengesetzte stattfindet, bezieht sich Fig. 13 Taf. II. Die GröÙe des Sprunges ist

$$= \frac{cK}{8\sqrt{2}\gamma} e^{-\lambda t}$$

oder wenn man durch J den Werth bezeichnet, dem i bei wachsender Zeit sich mehr und mehr nähert, d. h. den Werth von $\frac{K}{r}$,

$$= J \cdot \frac{cr}{8\sqrt{2}\gamma} e^{-\lambda t}.$$

Diese GröÙe hat ihren größten Werth für $t = 0$; aber auch dieser ist in Folge einer Voraussetzung, die gemacht ist, unendlich klein gegen J . Etwas kürzer läßt sich der Ausdruck für die GröÙe des Sprunges schreiben, wenn man die Zeit einführt, die der Punkt, an dem er stattfindet, oder eine elektrische Welle gebraucht, um sich durch die Länge des Drahtes fortzupflanzen. Bezeichnet man diese Zeit durch T , d. h. setzt man

$$T = \frac{l\sqrt{2}}{c},$$

so findet man leicht, daß jener Ausdruck

$$= J \cdot 2h T e^{-\lambda t}$$

ist. Bei wachsender Zeit nimmt die GröÙe des Sprunges ab, aber so langsam, daß während der Zeit T nur eine unendlich kleine Abnahme stattfindet.

Um den Vorgang vollständig zu übersehen, ist es jetzt nur noch nöthig, die Aenderungen der Stromstärke am Anfange des Drahtes zu untersuchen. Es sey diese, also der Werth von i für $s=0$, i_0 ; dann findet man bei Benutzung der neu eingeführten Zeichen J und T :

$$i_0 = J(1 - e^{-2\lambda t}) + \frac{J4hT}{\pi} e^{-\lambda t} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m} \sin m\tau.$$

Setzt man für die Summe ihren Werth, und bedenkt, daß

$$\frac{\tau}{\pi} = \frac{t}{T}$$

ist, so ergibt sich:

$$i_0 = J(1 - e^{-2\lambda t}) + J2he^{-\lambda t}(2pT - t),$$

wo p diejenige ganze Zahl bedeutet, für welche

$$\frac{t - 2pT}{T}$$

ein ächter, positiver oder negativer Bruch ist. Es läßt sich p auch definiren als die größte ganze Zahl, die in dem Bruche

$$\frac{t+T}{2T}$$

enthalten ist.

Für Werthe von t , für welche die Zahl p keine sehr große ist, läßt der Ausdruck von i_0 noch eine wesentliche Vereinfachung zu. Es ist nämlich für solche die GröÙe ht unendlich klein, und man kann bei Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung die Gleichung für i_0 schreiben:

$$i_0 = J \cdot 2ht + J2h(2pT - t)$$

d. h.

$$i_0 = pJ4hT.$$

Dieser Ausdruck zeigt, daß die Stromintensität am Anfange des Drahtes 0 ist bis zur Zeit $t=T$; hier und in den Zeitpunkten $t=3T$, $t=5T$ u. s. f. ändert sich dieselbe sprunghaft, und zwar ist der Sprung doppelt so groß, als in andern Punkten des Drahtes. In den Zwischenzeiten ist sie constant.

In ähnlicher Weise läßt sich der Ausdruck von e discutiren. Es ist

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \cos m\tau \sin m\varphi = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \sin m(\tau + \varphi) - \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{m} \sin m(\tau - \varphi)$$

oder, sobald τ zwischen 0 und π liegt:

$$= -\frac{\varphi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi < \pi - \tau$$

$$= -\frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi > \pi - \tau;$$

liegt τ zwischen π und 2π , so ist dieselbe Summe:

$$= -\frac{\varphi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi < \tau - \pi$$

$$= -\frac{\varphi}{2} + \frac{\pi}{2}, \quad \text{wenn } \varphi > \tau - \pi.$$

Die zweite Thatsache folgt aus der ersten, wenn man erwägt, daß die Summe gleiche Werthe hat für τ und $2\pi - \tau$. Man findet für größere Werthe von τ den Werth der Summe, wenn man bedenkt, daß sie um 2π periodisch ist.

Es ergibt sich hieraus, daß in jedem Augenblicke an einem Punkte des Drahtes auch e einen Sprung erleidet; dieser Punkt fällt immer mit demjenigen zusammen, in welchem der Sprung von i stattfindet. Größer ist e immer auf der Seite dieses Punktes, auf der das Ende des Drahtes liegt, kleiner auf der Seite des Anfangs. Die Größe des Sprunges ist

$$= \frac{K}{4\gamma} e^{-\lambda t},$$

oder, wenn man durch E den constanten Werth von e am Ende des Drahtes bezeichnet:

$$= E e^{-\lambda t}.$$

Auf der Seite des Punktes, in dem der Sprung stattfindet, auf welcher der Anfang des Drahtes liegt, ist

$$e = E \cdot \frac{s}{l} (1 - e^{-\lambda t}),$$

und auf der Seite des Endes

$$e = E \left\{ \frac{s}{l} (1 - e^{-\lambda t}) + e^{-\lambda t} \right\}.$$

Macht man e und s zu rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes, so entsteht daher für einen gewissen Werth von t eine Linie von der Form Fig. 15 Taf. II; wenn t ein mäßiges Vielfaches von T nicht überschreitet, so hat die Linie die Gestalt von Fig. 14 Taf. II; sie nähert sich der geraden Linie Fig. 16 Taf. II, je weiter t wächst ¹⁾.

III. Ueber einige Methoden zur Bestimmung der bei der Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel auftretenden Constante; von Th. Simmler²⁾ und H. Wild.

(Vortrag, gehalten in der Naturforschenden Gesellschaft zu Zürich den 15. Dec. 1856 von H. Wild.)

In diesen Annalen Bd. 94, S. 59 hat Hr. Prof. Fick die Diffusion einer Salzlösung in das reine Lösungsmittel untersucht und darin durch Vergleichung der Verbreitung eines Salzes in seinem Lösungsmittel mit dem Strom des Elektricitäts- oder Wärmefluidums in seinen Leitern zuerst den Grund zu einer theoretischen Behandlung dieser Erscheinung gelegt. Indem er nämlich über den Diffusions-

1) Siehe die Note gegen Ende dieses Hefes.

(P.)

2) Gegenwärtig Assistent am chemischen Laboratorium zu Breslau.

strom dieselben sehr plausibeln Hypothesen machte, auf welche Fourier die Analysis des Wärme- und Ohm diejenige des elektrischen Stroms basirt hat, war es ermöglicht, auf jenen ganz dieselben Betrachtungen und Formeln anzuwenden, wie auf diese. Da wir uns genöthigt sahen, in einigen Definitionen von Hrn. Fick abzuweichen, so mögen jene Hypothesen hier nochmals aufgeführt werden. Bezeichnen wir mit u die Concentration an irgend einer Stelle des Diffusionsgefäßes d. h. diejenige Quantität (Gewicht) Salz, welche in der Volumseinheit der Salzlösung enthalten seyn müßte, damit eine entsprechende Dichtigkeit entstände, so ist u je in einer Horizontalschicht des Gefäßes constant, und variirt bloß mit der Erhebung x dieser Schicht über dem Boden des Gefäßes und allgemein auch mit der Zeit t , so daß:

$$u = f(x, t).$$

Die zu treffenden Voraussetzungen sind nun: Die Salzmenge ∂S , welche im Zeitelement durch irgend eine Horizontalschicht x fließt, soll proportional seyn dem im gleichen Zeitmoment stattfindenden Unterschied der Concentration in dieser und der nächst benachbarten, um die unendlich kleine Größe ∂x davon abstehenden Schicht, proportional der Größe q des Querschnitts des Gefäßes und der Größe ∂t des Zeitelements, endlich umgekehrt proportional der Entfernung ∂x der beiden Schichten, somit gleich:

$$\partial S = -kq \frac{\partial u}{\partial x} \partial t,$$

oder wenn wir die x vom Niveau der Flüssigkeit an positiv nach unten rechnen, was in Zukunft immer geschehen soll:

$$\partial S = kq \frac{\partial u}{\partial x} \partial t \quad (1),$$

wo k eine Constante, welche bloß von der Natur des Salzes und seines Lösungsmittels abhängt. Nach der Gleichung (1) ließe sich k definiren, als die im Verhältniß der Zeiteinheit zum Zeitelement verkleinerte Salzmenge,

welche im Zeitelement für $\frac{\partial u}{\partial x} = 1$ durch die Querschnittseinheit fließt. Diese ganz allgemeine Definition wird weiter unten in einem speciellen Falle sich deutlicher ausdrücken lassen. Nehmen wir der Einfachheit halber an, der Querschnitt q unseres Gefäßes sey constant, dasselbe also ein cylindrisches oder prismatisches, und die Strömung eine lineare, und stellen wir zudem die Axe des Gefäßes vertical, damit die Schwere unzweifelhaft keinen anderen als einen verzögernden Einfluss auf die Bewegung des Salzes ausüben könne, so ist die allgemeine Differentialgleichung der Bewegung:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \quad (2),$$

welche beim stationären Zustande übergeht in:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = 0 \quad (3).$$

Diesen stationären Zustand hat Hr. Fick näher untersucht. Er nannte denselben: Zustand des dynamischen Gleichgewichts, und erzeugte ihn, indem er das an beiden Enden offene Diffusionsgefäß unten in ein Reservoir mit Salz einkittete, so daß da stets gesättigte Salzlösung war, und dann das Ganze in einem großen Behälter mit reinem Wasser brachte, damit am oberen Ende des Diffusionsgefäßes fortwährend die Concentration Null stattfinde. Ein particuläres Integral von (3) ist:

$$u = A + Bx$$

wo die Constanten A und B aus den Gränzbedingungen zu bestimmen sind. Thut man dies im vorliegenden Falle, so kommt:

$$u = x \frac{u_1}{h} \quad (4)$$

wenn wir die x vom oberen Ende nach unten rechnen und u_1 die Concentration der gesättigten Salzlösung, h die Höhe des Diffusionsgefäßes darstellt. Hr. Fick hat nun die Concentrationen in verschiedenen Tiefen eines cylindrischen und konischen Gefäßes beim stationären Zustande

gemessen und sie mit den aus der Theorie gefolgerten Werthen verglichen. Die hierbei auftretenden Differenzen lassen sich wohl unzweifelhaft auf Rechnung der nicht sehr zuverlässigen Beobachtungsmethode setzen. Wir werden weiter unten auf eine Methode zu sprechen kommen, die vielleicht eher geeignet seyn möchte, die Richtigkeit unserer Hypothesen unzweifelhaft darzuthun. Die Gleichung (1) geht in dem durch (4) definirten Falle über in:

$$\partial S = k q \frac{u_a}{h} \partial t,$$

und hieraus ergibt sich für die in der endlichen Zeit t durch den Querschnitt q fließende Salzmenge:

$$S = k q \frac{u_a}{h} t \quad (5).$$

Statt der früheren Definition von k können wir nun gemäß dieser Gleichung auch folgende aufstellen: Die Diffusionsconstante k repräsentirt diejenige Salzmenge, welche beim stationären Zustande in der Zeiteinheit durch die Einheit des Querschnitts fließen würde, wenn die Höhe des ganzen Diffusionsgefäßes gleich der Längeneinheit wäre und an seinen Enden der Concentrationsunterschied 1 stattfände. Aus Gleichung (5) folgt ferner, daß durch jeden Querschnitt des Gefäßes in gleicher Zeit gleich viel Salz hindurchfließt, wenn der Zustand ein stationärer geworden ist; S bezeichnet demnach auch die Quantität Salz, welche durch den obersten Querschnitt des Diffusionsgefäßes in der Zeit t aus demselben in den umgebenden Behälter getreten ist. Diese Salzmenge hat Hr. Fick gemessen und daraus dann nach (5) die Constante k berechnet. Es scheint diese Bestimmungsweise auf den ersten Anblick sehr einfach, allein sie leidet bei näherer Betrachtung unstreitig an manchen Uebelständen. Die Erzeugung des stationären Zustandes ist sehr zeitraubend; da man nämlich von vornherein nicht bestimmen kann, wann der vorhergehende variable Zustand in den stationären übergegangen ist, so muß man das Ganze nach Fick ungefähr 14 Tage stehen lassen, und auch dann ist das einzige Kriterium

für den stationären Zustand das, daß in gleichen Zeiten gleich viel Salz übertritt. Bei der Ermittlung dieser überflossenen Salzmenge tritt endlich ein unvermeidlicher Fehler hinzu; es muß nämlich zu dem Ende hin das äußere Gefäß schnell mittelst eines Hebers entleert werden und dabei wird stets ein größerer oder geringerer Verlust an Salz eintreten. Aus diesen Gründen haben wir uns nach Methoden zur Bestimmung von k umgesehen, bei welchen nicht stationäre Zustände in Anwendung kommen. In der citirten Arbeit hat Hr. Fick ebenfalls an solch variablen Zuständen Beobachtungen angestellt, da er sie aber selbst als ungenau und mangelhaft anerkennt, auch weiter keine Theorie derselben giebt, so dürfen wir sie wohl hier übergehen. Ein particuläres Integral der für variable Zustände geltenden Differentialgleichung (2) ist:

$$u = e^{-m^2 kt} (A \cos mx + B \sin mx) \quad (6),$$

wo die Constanten A , B und m aus den gegebenen Bedingungen zu bestimmen sind. Dieser Bedingungen sind zweierlei, solche, welche zu jeder Zeit an bestimmten Stellen des Diffusionsgefäßes gelten (es sind die Gränzbedingungen) und solche, die an allen Stellen des Gefäßes zu einer bestimmten Zeit gelten, d. h. es muß der Anfangszustand gegeben seyn¹⁾.

Unsere erste Methode ist nun folgende. Ein kleines cylindrisches Glas wird mit einer Lösung des zu untersuchenden Salzes von vorher ermittelter Concentration ganz angefüllt und sodanu im obern Theil eines größern Gefäßes (also etwa auf einem darin befindlichen Dreifuß Fig. 8 Taf. III, oder vielleicht vortheilhafter auf einem Drahtdreieck, dessen aufwärts gebogene Enden auf den Rand des Glases zu liegen kommen, wie in Fig. 9), so

1) Diese Integrationsmethode verdanke ich Hrn. Prof. Neumann in Königsberg. Anfangs vorigen Jahres wurden nämlich unter seiner Leitung im physikalischen Seminar behufs Bestimmung des äußern und des innern Wärmee-Leitungsvermögens der Metalle variable Wärmeströme behandelt, wo analoge Integrationen vorkamen.

aufgestellt, daß sein eben abgeschliffener Rand horizontal ist; nun füllt man das äußere Gefäß mit dem reinen Lösungsmittel, etwa destillirtem Wasser, bis zum Rande des Gläschens an und führt hierauf mittelst eines Stechhebers vorsichtig noch so viel Wasser zu, bis das äußere Niveau 2 bis 3 Linien über das Gläschen emporgestiegen ist. Die Diffusion beginnt sogleich, indem Salz aus letzterm in das darüber befindliche reine Wasser tritt; wegen des größern specifischen Gewichts fließt aber dasselbe sogleich seitlich über den Rand des Gläschens hin und sinkt zu Boden, so daß wir oben stets reines Wasser haben. Soll der Versuch längere Zeit dauern, so muß die Salzlösung, welche sich am Boden des äußern Behälters ansammelt, langsam durch einen Heber fortgeschafft und durch einen entsprechenden oben reines Wasser zugeführt werden, da sonst das Salz allmählich heraufdiffundiren und die Reinheit des Wassers über dem Gläschen trüben würde. Nachdem die Diffusion eine gemessene Zeit gedauert, wird eine Glasplatte behutsam auf den Rand des Gläschens herabgesenkt, dieselbe sodann herausgehoben und der Verlust an Salz in demselben bestimmt. — Das Experiment wird entscheiden, ob das angegebene Verfahren vortheilhafter sey als ein anderes, wo die das Gläschen tragende Vorrichtung außerhalb des umgebenden Behälters befestigt ist und letzterer mit dem Wasser zu Anfang des Versuchs von unten über das Gläschen emporgeschoben und zu Ende desselben wieder langsam heruntergelassen wird. — Die Analyse zeigt, wie man aus dem gemessenen Verlust an Salz die Constante k ableiten könne. Die Gränzbedingungen sind in diesem Falle die, daß am obern Rand des Gläschens stets die Concentration Null statffinde und am Boden zu keiner Zeit Salz austrete, also:

$$u_{(x=0)} = 0 \text{ und } \frac{\partial u}{\partial x}_{(x=h)} = 0,$$

wenn h die Höhe des Gläschens. Diese Bedingungen auf das allgemeine Integral (6) angewandt ergeben:

also $A=0$ und $\cos mh=0$,

$$m = \frac{(2p+1)\pi}{2h},$$

wo p die Werthe aller ganzen Zahlen von 0 bis ∞ annehmen kann. Wir haben daher:

$$u = \sum_{p=0}^{p=\infty} B_p \cdot \sin \frac{(2p+1)\pi}{2h} x \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kt}.$$

Die Constanten B_p erfahren ihre Bestimmung aus dem Anfangszustande. Zur Zeit $t=0$ (im Moment, wo das Wasser über den Rand des Gläschens emporsteigt) ist u für jeden Werth von x von 0 bis h constant, nämlich $=u_0$, das heisst die Concentration der Salzlösung im Anfang. Also:

$$u_0 = \sum_{p=0}^{p=\infty} B_p \cdot \sin \frac{(2p+1)\pi}{2h} x.$$

Berücksichtigen wir nun, dass

$$\int_0^h \sin \frac{(2m+1)\pi}{2h} x \cdot \sin \frac{(2n+1)\pi}{2h} x \cdot dx = 0,$$

wenn m und n ganze Zahlen und $m > n$, dagegen

$$= \frac{h}{2},$$

wenn $m=n$; so ergibt sich sofort:

$$u_0 \int_0^h \sin \frac{(2p+1)\pi}{2h} x \cdot dx = B_p \cdot \frac{h}{2},$$

oder:

$$B_p = \frac{4u_0}{(2p+1)\pi},$$

und wir erhalten somit schliesslich für die Concentration u an irgend einer Stelle unseres Gläschens:

$$u = \frac{4u_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{1}{2p+1} \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kt} \cdot \sin \frac{2p+1}{2h} \pi x.$$

Hieraus finden wir die im Zeitelement durch irgend einen Querschnitt x fließende Salzmenge nach (1), wenn wir den Differentialquotient nach x bilden und ihn mit $k \cdot q \cdot \partial t$ multipliciren; integriren wir sodann nach t von 0 bis T und setzen endlich $x=0$, so wird das Resultat die in der Zeit T (vom Anfange an gerechnet) am obern Ende des Gläschens ins äussere Gefäß übergetretene Salzmenge Q_0 darstellen, oder was dasselbe ist, den Verlust an Salz im Gläschen, also:

$$Q_0 = kq \int_0^T \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_{x=0} dt$$

$$= u_0 q h \left\{ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{1}{(2p+1)^2} e^{-\left(\frac{2p+1}{2h} \pi \right)^2 k T} \right\} \quad (7).$$

Die Glieder der unendlichen Reihe convergiren sehr rasch, und da wir über die Gröfsen h und T verfügen können, so läßt es sich so einrichten, daß schon das zweite Glied derselben neben dem ersten verschwindet, und dann finden wir:

$$k = \frac{4h^2}{\pi^2 \cdot T} \cdot \left\{ \log \frac{8}{\pi^2} - \log \left(1 - \frac{Q_0}{u_0 q h} \right) \right\} \quad (8),$$

wo \log den natürlichen Logarithmus darstellt. Wir sehen, um k bestimmen zu können, brauchen wir bloß die Dimensionen des Gläschens, die Zeit T und das Verhältniß des in dieser Zeit erfolgten Verlustes an Salz zu der anfangs im Gläschen befindlichen Salzmenge zu kennen. Mit dem so ermittelten Werthe von k wird man natürlich das zweite und dritte Glied der unendlichen Reihe oben berechnen, um sich eine Vorstellung von der Gröfse des durch ihre Vernachlässigung begangenen Fehlers zu verschaffen. Diese Methode empfiehlt sich sehr durch die Einfachheit der dazu nöthigen Mittel; sie erinnert ganz an die von Graham in seiner großen Arbeit über die Verbreitung eines löslichen Körpers in seinem Lösungsmittel ¹⁾ angewandte. Die

1) *Annalen der Chemie und Pharmacie* von Liebig und Kopp, Bd. 77 und 80.

Anordnung des Versuchs ist so ziemlich dieselbe, nur wählte Graham nicht cylindrische, sondern mit einem Hals versehene Gläschen, welche er bis zum Halse mit der Salzlösung und von da bis zum Rande auf folgende Weise mit reinem Wasser füllte. Er legte auf die Salzlösung eine mit einem hölzernen Stielchen versehene benetzte Korkscheibe, brachte an das Stielchen die Spitze eines mit Wasser getränkten Schwammes und liefs dann durch gelindes Drücken das Wasser in letzterm langsam auf die Korkscheibe und von dieser auf die Salzlösung herabfliefsen. Wäre der fatale Hals nicht, d. h. hätten wir ein cylindrisches Gläschen, das im Anfang blofs zum Theil mit Salzlösung, zum andern Theil mit reinem Wasser gefüllt gewesen (siehe Fig. 10a Taf. III), so liefse sich auch dieser Fall ganz wie der vorige analytisch behandeln; es wäre ja blofs der Anfangszustand ein anderer. Der Hals bewirkt aber eine Discontinuität im Querschnitt, welche die Analyse unmöglich macht. Man könnte freilich annehmen, dafs der gröfsere Querschnitt des Gläschens sich nicht plötzlich zum kleineren des Halses verengere, wie in Fig. 10b Taf. III, sondern, wie es auch wohl in Wirklichkeit der Fall ist, ein allmählicher Uebergang stattfinde, wie in Fig. 10c Taf. III. Um aber diesen Fall der Rechnung unterwerfen zu können, müfste die Gleichung der Curve gegeben seyn, welche die Wand des Gläschens beschreibt, damit der Querschnitt als Function von x ausgedrückt werden könnte. Dafs dies höchst complicirte, für die Zahlenrechnung ganz unbrauchbare Gleichungen zur Folge haben würde, ist leicht einzusehen, und so sind leider die zahlreichen Beobachtungen Grahams nicht geeignet, daraus den Werth der Diffusionsconstanten k abzuleiten. Ein Uebelstand bei seinen Versuchen ist auch noch der, dafs er die kleinen Gläser auf den Boden der gröfsern stellte.

Die Durchführung der Rechnung in dem Fall, wo das Gläschen zum Theil mit Salzlösung, zum Theil mit Wasser gefüllt worden, zeigte uns, dafs diese Anordnung vortheilhaft benutzt werden kann, um eine gröfsere Annäherung

zu erzielen. Nehmen wir an zur Zeit $t=0$ sey die Concentration im Gläschen 0 bis h_1 gleich 0 und von h_1 bis h gleich u_0 , so finden wir jetzt für den Salzverlust in der Zeit von 0 bis T :

$$Q_1 = \frac{8u_0qh}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\cos \frac{2p+1}{2h} \pi h_1}{(2p+1)^2} \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h} \pi\right)^2 k T} \right\}.$$

Das zweite Glied der unendlichen Reihe verschwindet hier, wenn wir $h_1 = \frac{h}{3}$ annehmen; füllen wir also das Gläschen zu $\frac{2}{3}$ seiner Höhe mit Salzlösung und von da an mit reinem Wasser, so ist der Salzverlust gegeben durch:

$$Q = \frac{2u_0qh}{3} - \frac{4\sqrt{3}u_0qh}{\pi^2} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 k T} - \frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 k T} - \frac{1}{7^2} e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 k T} + \dots \right\} \quad (9).$$

Soll hieraus k berechnet werden, so ist das erste der zu vernachlässigenden Glieder: $\frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{2h}\right)^2 k T}$, während es oben

bei Gleichung (7) $\frac{1}{3^2} e^{-\left(\frac{3\pi}{2h}\right)^2 k T}$ war: für gleiche Werthe von h und T werden wir also k hier genauer erhalten. Diese Genauigkeit kann, wenn es erforderlich ist, leicht noch weiter getrieben werden. Denken wir uns nämlich den Anfangszustand im Gläschen folgendermassen angeordnet:

von $x=0$ bis $x=h_1$ die Concentration $u=0$,

von $x=h_1$ bis $x=h_2$ " " $u = \frac{u_0}{2}$,

von $x=h_2$ bis $x=h$ " " $u = u_0$;

so ergibt die Rechnung jetzt für den Salzverlust in der Zeit 0 bis T :

$$Q_1 = \frac{4u_0gh}{\pi^2} \sum_{p=0}^{\infty} \frac{\cos \frac{(2p+1)\pi}{2h} (h_2+h_1) \cos \frac{(2p+1)\pi}{2h} (h_2-h_1)}{(2p+1)^2} \times \left\{ 1 - e^{-\left(\frac{2p+1}{2h}\pi\right)^2 kT} \right\}.$$

Das zweite und dritte Glied der unendlichen Reihe verschwinden hier zugleich, wenn wir

$$h_2 = \frac{8}{15} h \text{ und } h_1 = \frac{2}{15} h$$

setzen. Wird also das Gefäß bis zu $\frac{7}{15}$ seiner Höhe mit Salzlösung von der Concentration u_0 gefüllt, dann bis $\frac{2}{15}$ der ganzen Höhe vom Rande entfernt mit Lösung von der Concentration $\frac{u_0}{2}$ darüber gebracht, und endlich der Rest mit destillirtem Wasser gefüllt (dieses Uebereinanderbringen verschiedener Flüssigkeiten ist möglich; ich habe zu wiederholten Malen nach Graham'scher Methode mittelst Korkscheibe und Stechheber, statt Schwamm, zwei, drei und mehr Lösungen verschiedener Concentration so übereinander gelagert, daß ihre Trennungsflächen spiegelten), so ist der Verlust an Salz in der Zeit T vom Anfange an:

$$Q = \frac{2u_0gh}{\pi^2} \left\{ \cos \frac{2}{15} \pi - \frac{1}{7^2} \cos \frac{1}{15} \pi - \frac{1}{11^2} \cos \frac{7}{15} \pi + \left(\frac{1}{13^2} + \frac{1}{17^2} \right) \cos \frac{4}{15} \pi - \dots - e^{-\left(\frac{\pi}{2h}\right)^2 kT} + \frac{1}{7^2} \cos \frac{1}{15} \pi e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT} + \dots \right\} \quad (10),$$

und wir sehen, daß der hieraus zu berechnende Werth von k mit einem Fehler behaftet seyn wird, der kleiner ist

$$\text{als } \frac{1}{7^2} \cdot e^{-\left(\frac{7\pi}{2h}\right)^2 kT}.$$

Unsere zweite und dritte Methode kommen hinsichtlich der Anordnung des Versuchs überein, d. h. die Gränzbedingungen und Anfangszustände sind bei beiden dieselben

und sie unterscheiden sich nur in der Art und Weise der Ermittlung der Concentrationsveränderung. Man nimmt zwei cylindrische oder prismatische Gefäße von genau gleichem Querschnitt, beide an einem Ende verschlossen, am andern offen und da senkrecht zur Axe eben abgeschliffen. Das vortheilhafteste Verhältniß ihrer Höhen h und h_1 wird die Rechnung ergeben. Das eine Gefäß (von der Höhe h_1) wird fest so aufgestellt, daß sein oberer Rand horizontal ist und dann ganz mit Salzlösung von der Concentration u_0 gefüllt; in das zweite Gefäß bringt man bis zum Rande destillirtes Wasser, bedeckt es sodann mit einem Stück Wachspapier oder besser einem Glimmerblatt, stülpt es um und setzt es auf das erstere. Zieht man jetzt rasch die Scheidewand weg, so verhindert der Luftdruck das Ausfließen von Wasser an der Gränze und wir haben so eine Säule von Wasser über einer solchen von Salzlösung, beide scharf von einander getrennt (das Experiment gab uns wiederholt spiegelnde Trennungsflächen). Diefes ist der Anfangszustand; die Gränzbedingungen sind die, daß an den beiden Enden des Doppelgefäßes zu keiner Zeit Salz ausrete. Bestimmen wir hiernach analog wie vorhin die Constanten im allgemeinen Integral (6), so finden wir schließlichs für die Concentration u an irgend einer Stelle x des Doppelgefäßes, wenn wir $h + h_1 = H$ setzen:

$$u = \frac{u_0 h_1}{H} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=1}^{p=\infty} \frac{1}{p} \cdot \sin \frac{p\pi}{H} h \cdot \cos \frac{p\pi}{H} x \cdot e^{-\left(\frac{p\pi}{H}\right)^2 kt}.$$

Treffen wir die Annahme: $h = h_1 = \frac{H}{2}$, wählen wir zwei gleich hohe Gefäße, so fallen alle Glieder mit geraden Werthen von p fort und der vorstehende Ausdruck geht über in:

$$u = \frac{u_0}{2} - \frac{2u_0}{\pi} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p}{2p+1} \cdot \cos \frac{2p+1}{H} \pi x \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{H}\pi\right)^2 kt} \quad (11).$$

Die Rechnung ergibt ferner, daß in dem Falle, wo wir drei Gefäße aufeinandersetzen, das unterste mit Salzlösung

von der Concentration u_0 , das zweite beiderseits offene mit Lösung von der Concentration $\frac{u_0}{2}$ und das oberste mit reinem Wasser gefüllt, oder wo wir in einem Gefäße diese dreierlei Flüssigkeiten, etwa nach Graham'scher Methode, übereinanderschichten, die Concentration u an irgend einer Stelle x , wenn alle drei Abtheilungen gleich hoch sind, gegeben ist durch:

$$u = \frac{u_0}{2} - \frac{\sqrt{3}u_0}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{\pi x}{H} - \frac{1}{5} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{5\pi x}{H} + \frac{1}{7} e^{-\left(\frac{7\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{7\pi x}{H} - \frac{1}{11} e^{-\left(\frac{11\pi}{H}\right)^2 kt} \cdot \cos \frac{11\pi x}{H} + \dots \right\} \quad (12),$$

wenn H die Höhe des ganzen Gefäßes.

Nach der zweiten Methode wird nun die Concentration u an irgend einer Stelle unmittelbar bestimmt und zwar auf optischem Wege. Es wird nämlich in diesem Falle dem Gefäße die Gestalt eines dreiseitigen Prismas gegeben; lassen wir also einen Lichtstrahl horizontal durch dasselbe gehen und messen das Minimum der Ablenkung, welches er dabei erfährt, so läßt sich daraus nach der bekannten Weise auf das Brechungsverhältniß der Flüssigkeitsschicht schließen, durch welche der Lichtstrahl sich bewegt, und aus dem Brechungsverhältniß können wir sodann die Concentration der Salzlösung ableiten, da ja dasselbe von letzterer abhängt. Diefes setzt freilich voraus, daß man experimentell bestimmt habe, wie das Brechungsverhältniß mit der Concentration variire. Es ist das aber eine Untersuchung, die an und für sich, abgesehen von der Anwendung, viel Interesse darbietet.

Gesetzt, das Brechungsverhältniß sey uns als Function der Concentration bekannt, so können wir also durch Messung des ersteren an irgend einer Stelle x die Concentration u daselbst bestimmen. Es ist nun aber nicht gleichgültig, an welcher Stelle x wir diefes thun. Unser Zweck ist doch aus den Gleichungen (11) oder (12), nachdem wir die betreffenden Werthe von u oder x eingesetzt haben,

die Constante k zu finden; da indessen die unendlichen Reihen, wie die frühern, nicht summirbar sind, so ist das nur möglich, wenn wir alle Glieder derselben je neben dem ersten vernachlässigen dürfen. Beide Reihen convergiren sehr stark; der Fehler, den wir durch diese Vernachlässigung begehen, wird daher bedeutend kleiner seyn, wenn je das zweite Glied der Reihe von selbst fortfällt. Diefes tritt aber ein, wenn wir im ersteren Fall die Concentration u_1 an der Stelle $x = \frac{H}{6}$, oder u_n an der Stelle $x = \frac{5H}{6}$ messen, und im Fall der Gleichung (12) findet es statt, wenn die Concentrationen an den Stellen: $x = \frac{H}{10}, \frac{3H}{10}, \frac{7H}{10}$ oder $\frac{9H}{10}$ bestimmt werden. Wir finden so:

$$u_1 = \frac{u_0}{2} - \frac{u_0 \sqrt{3}}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{5} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} + \dots \right\},$$

$$u_n = \frac{u_0}{2} + \frac{u_0 \sqrt{3}}{\pi} \left\{ e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{5} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} + \dots \right\}.$$

Für die Stelle: $x = \frac{H}{2}$ kommt im ersten Fall:

$$u_m = \frac{u_0}{2}.$$

Vernachlässigen wir das zweite und alle folgenden Glieder der vorstehenden Reihen und bezeichnen die entsprechenden Werthe von u_1 und u_n gemessen zur Zeit $2t$ mit u'_1 und u'_n , so erhalten wir durch Combination folgende Werthbestimmungen von k :

$$k = \frac{H^2}{\pi^2 \cdot t} \left\{ \log \frac{2\sqrt{3}}{\pi} - \log \left(1 - 2 \frac{u_1}{u_0} \right) \right\}, \text{ oder}$$

$$k = \frac{H^2}{\pi^2 \cdot t} \log \frac{u_n - u_1}{u_n - u'_1}, \text{ oder} = \frac{H^2}{\pi^2 \cdot t} \log \frac{u_n - u_1}{u'_n - u'_1}.$$

Analoge, aber genauere Werthe von k ergiebt der zweite Fall. — Da hier Verhältnisse von Concentrationen vorkommen, so möchte ich daran erinnern, dafs man kleine Unterschiede in den Brechungsverhältnissen zweier Sub-

stanzen nach einer Methode ermitteln kann, welche Arago zur Bestimmung des Unterschiedes der Brechungsverhältnisse von trockener und feuchter Luft, Neumann zur Messung derselben Differenz bei natürlichem und comprimirtem Gase benutzte. Denken wir uns nämlich das parallel-epipedisch gestaltete Gefäß an einer Seitenfläche mit Stanniol bekleidet und an den beiden zu vergleichenden Stellen zwei gleiche horizontale Spalten in letzteres eingeschnitten, so werden diese von einer entfernten leuchtenden Linie, welche parallel zu ihnen gerichtet ist, ein Diffractionsbild darbieten. Es stellt dasselbe farbige Fransen, durchzogen von einem Systeme schwarzer Linien, dar; dieses Liniensystem ist aber nach der Seite hin verrückt, wenn die Substanzen vor den beiden Spalten ungleiche Brechungsverhältnisse haben, und die Messung der Gröfse dieser Verrückung erlaubt die Differenz der letztern zu bestimmen.

Die Bemerkung, dafs das Brechungsverhältnifs mit der Concentration der Salzlösung variire, könnte vielleicht dazu führen, die Diffusionszustände durch das ganze Gefäß zu beliebiger Zeit zu fixiren. Der Gedanke dazu ist folgender. Vor einer weifsen, von der Sonne beschienenen Wand hänge man einen schwarzen Pendelfaden auf und stelle in einiger Entfernung davon unser Doppelprisma, dahinter einen photographischen Apparat auf; wäre das Prisma mit durchweg gleichartiger Flüssigkeit gefüllt, so würde das photographische Bild des Pendelfadens eine gerade und zwar eine Verticallinie darstellen; unser ungleichförmiger Zustand dagegen wird eine gekrümmte Linie liefern, deren Krümmung sich von Stunde zu Stunde ändert. So hätten wir den Diffusionszustand durch Curven repräsentirt, und die Ausmessung derselben mit Mikrometer würde ebenfalls nach den vorigen Gleichungen die Bestimmung der Constanten k ermöglichen ¹⁾.

1) Auf den Gedanken zu dieser Methode bin ich durch meinen Freund Hrn. Paul Dubois geführt worden, indem derselbe einen Studiengenossen in Königsberg veranlafte, bei seinen Untersuchungen photographische Bilder gewisser Zustände zu entwerfen und diese dann auszumessen.

Bei der dritten Methode endlich ist das obere Prisma nicht mit einem festen Boden versehen, sondern durch eine aufgeschliffene Glasplatte verschließbar. In Durchbohrungen der letztern sitzen, mittelst Korkfutterale, dünne Glasröhren verschiedener Länge, welche an beiden Enden offen sind, am äußern aber durch irgend eine Vorrichtung (Quetschhahn oder dergleichen) luftdicht geschlossen werden können. Sie sind bis zu verschiedener, durch die Theorie noch näher zu bestimmenden Tiefe eingetaucht und haben einen solchen Durchmesser, daß beim Herausziehen aus einer Flüssigkeit, wenn sie dabei oben geschlossen sind, ihr ganzer Inhalt noch eben in ihnen verharret. Nachdem die Diffusion eine gemessene Zeit gedauert hat, wird die Deckplatte mit den oben geschlossenen Röhrchen schnell abgehoben, der Inhalt eines jeden derselben durch Oeffnen des Verschlusses in ein besonderes Gefäß entleert und der Salzgehalt bestimmt. Es ergiebt sich leicht, wie hieraus die Constante k abzuleiten. Die im Röhrchen enthaltene Salzmenge Q , erhalten wir nämlich, wenn wir den Werth von u aus Gleichung (11), der die Concentration an irgend einer Stelle des Doppelgefäßes angiebt, mit dem Elementarvolumen $q_1 dx$ des Röhrchens multipliciren und sodann nach x die Summe nehmen von 0 bis h_1 , wenn q_1 der Querschnitt des Röhrchens, und h_1 die Tiefe, bis zu welcher es eintaucht; also:

$$Q_1 = \int_0^{h_1} q_1 u dx = \frac{u_0 q_1 h_1}{2} - \frac{2u_0 q_1 H}{\pi^2} \sum_{p=0}^{p=\infty} \frac{(-1)^p}{(2p+1)^2} \cdot \sin \frac{2p+1}{H} \pi h_1 \cdot e^{-\left(\frac{2p+1}{H} \pi\right)^2 kt}.$$

Das zweite Glied der unendlichen Reihe verschwindet hier, wenn wir $h_1 = \frac{H}{3}$ oder $= \frac{2H}{3}$ annehmen. Das Röhrchen, das bis zur Tiefe $\frac{H}{3}$ eintaucht, wird daher die Salzmenge enthalten:

$$Q = u_0 q_1 H \left\{ \frac{1}{6} - \frac{\sqrt{3}}{\pi^3} \left[e^{-\left(\frac{\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{5^2} e^{-\left(\frac{5\pi}{H}\right)^2 kt} - \frac{1}{7^2} e^{-\left(\frac{7\pi}{H}\right)^2 kt} + \dots \right] \right\} \quad (13),$$

wenn t die Zeit, zu welcher dasselbe herausgezogen wurde. Mit Vernachlässigung des zweiten und aller folgenden Glieder der Reihe, ist hieraus wieder k zu berechnen. Auch hier können wir eine grössere Genauigkeit erzielen, wenn wir im Anfang dreierlei Concentrationszustände im Diffusionsgefäß wählen, wie S. 228 angedeutet worden. — Diese letztere Methode möchte namentlich da mit Vortheil anzuwenden seyn, wo wir es mit der Diffusion von Salzgemengen zu thun haben, während die optische besonders zur genauen Prüfung der Richtigkeit unserer Hypothesen sich eignen würde.

Was die unvermeidlichen Fehler bei diesen Methoden anbelangt, so kann natürlich erst das Experiment genügenden Aufschluss darüber geben; unsere qualitativen Beobachtungen haben uns keine von Bedeutung aufgewiesen. Leider gestatteten es uns die Umstände bis anhin noch nicht, wirklich messende Untersuchungen nach den vorgeführten Methoden anzustellen; wir haben letztere dessenungeachtet hiermit zur Oeffentlichkeit gebracht, weil, sowohl Hr. Simmler als ich, vielleicht noch längere Zeit von der Prüfung derselben werden abgehalten werden, und eine vor Kurzem erschienene Arbeit uns gezeigt hat, bisher noch Andere auf diesem Gebiete thätig sind. Im Augustheft von Liebig und Kopp's Annalen der Chemie und Pharmacie (Bd. 99 S. 165) findet sich nämlich eine Abhandlung von Beilstein über denselben Gegenstand, die noch weitere Untersuchungen in Aussicht stellt. Er hat nach einer neuen Methode von Jolly messende Beobachtungen an zehn Salzen angestellt und giebt schliesslich die Verhältnisszahlen ihrer Diffusionsconstanten. Da seine Beobachtungen mit seiner Theorie nicht genau stimmen, so folgert Beilstein daraus, es möchte die Hypothese, nach welcher der Diffu-

sionsstrom dem Unterschied der Concentration zweier benachbarten Schichten proportional seyn soll, wohl nicht streng richtig seyn. Vielleicht liefse sich für diesen Mangel an Uebereinstimmung doch noch eine andere Ursache finden. Seine Beobachtungsmethode ist nämlich folgende. Eine oben durch einen eingeriebenen Glässtöpsel verschlossene, unten umgebogene und ungefähr 1^{mm} über der Umbiegungsstelle eben abgeschliffene Glasröhre wird mit der zu untersuchenden Salzlösung gefüllt (vgl. Fig. 11 a Taf. III) und hierauf in ein großes Gefäß mit reinem Wasser so eingesetzt, daß der abgeschliffene Rand horizontal ist und einige Linien unter dem äußern Niveau sich befindet. Damit glaubt Beilstein erreicht zu haben, daß im Gläschen eine mit der Zeit zwar abnehmende, aber doch im Zeitelement durchs ganze Gläschen gleichförmige Concentration stattfindet. Eine nähere Betrachtung zeigt indessen, daß die Diffusion im Gläschen einen andern Zustand hervorrufen muß, daß nämlich vom Rande bis zur Umbiegungsstelle eine viel verdünntere Lösung sich vorfinden wird als im längeren Schenkel der Röhre und hier eine weniger dichte Lösung als im umgebogenen Theil derselben, wo die Salzlösung gewissermaßen stagnirt (Fig. 11 b Taf. III). Da aber auf jener Voraussetzung die ganze Rechnung beruht, welche Beilstein seinen Versuchen zu Grunde legt, so kann dieß zur Genüge den Mangel an Uebereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung erklären. Diese Beurtheilung konnte ich um so weniger unterlassen, als Hr. Beilstein seiner Arbeit eine harte und, wie mir scheint, in einigen Punkten ungerechte Kritik der Verfahren von Fick und Graham vorausschickt. Er tadelt z. B. indirect, daß Fick den Diffusionsstrom mit dem Fourier'schen Wärmestrom verglichen und demgemäß dann Differentialgleichungen der Bewegung aufgestellt habe, indem er meint, man hätte auf einfachere Weise durch ein bloßes Raisonement zu denselben Resultaten gelangen können. Hätte Hr. Beilstein beachtet, daß Fick den Weg gebahnt hat, auch andere Fälle, wo ein bloßes Raisonement

nicht ausreicht, analytisch zu behandeln, so wäre er wahrscheinlich auch nicht dazu gekommen, beim Graham'schen Versuch den Umstand zu tadeln, daß das Gläschen nicht ganz, sondern bloß bis zum Halse mit Salzlösung gefüllt worden sey, der Discontinuität im Querschnitt dagegen gar nicht zu erwähnen, welche doch, wie wir gesehen haben, die Graham'schen Resultate zur Bestimmung der Constanten k untauglich macht.

IV. Ueber den Magnetismus der Stahlstäbe; von G. Wiedemann.

In neuester Zeit hat man sich vielfach bemüht, die näheren Verhältnisse der Magnetisirung des Stahles zu ergründen. Man hat gesucht, eine sichere Beziehung zwischen der Dicke von Stahlstäben und der Stärke des in ihnen zu erregenden Magnetismus zu finden, und die Vertheilung des letzteren in den Stäben genauer betrachtet. Durch die nähere Kenntniß des Einflusses der Gröfse des Stahles und der Art der Magnetisirung auf die Quantität des erzeugten Magnetismus ist man dahin gelangt, sehr kräftige Stahlmagnete herzustellen. Endlich hat in allerletzter Zeit Hr. L. Dufour interessante Thatfachen über die Abhängigkeit des Magnetismus der Stahlstäbe von der Temperatur aufgefunden.

Dennoch sind einige Punkte in diesem Felde noch nicht zur Genüge studirt worden, so z. B. das Verhalten der Stahlmagnete bei Umkehrung ihres Magnetismus, über welches Hr. Ritchie ¹⁾ eine vereinzelte Beobachtung gemacht hat.

Bei Gelegenheit einiger experimentellen Uebungen, die ich in letzter Zeit zu leiten hatte, versuchte ich, dieß Verhalten ein wenig näher zu erforschen, und sodann die Beob-

1) Diese Annalen Bd. XXIX, S. 467, 1833.

achtungen des Hrn. Dufour zu wiederholen. Die folgenden Zeilen enthalten eine kurze Angabe der Hauptresultate dieser Untersuchungen.

Als Magnetstäbe dienten cylindrische Stahlstäbe von 22 Centim. Länge und 13,5^{mm} Dicke. Dieselben wurden vor jeder Versuchsreihe zwischen Kohlen ausgeglüht und unter Bedeckung des Feuers abgekühlt. Sie verloren hierdurch ihren etwa vorhandenen Magnetismus. Freilich wurde bei diesem Verfahren der Stahl weich; indess nahm er dennoch eine hinlängliche Menge von remanentem Magnetismus bei der darauf folgenden Magnetisirung an. — Die Stäbe wurden in folgender Weise magnetisirt. Eine 24 Centimeter lange Spirale von Kupferdraht von 5 bis 600 Windungen wurde mit ihrer Axe senkrecht gegen den magnetischen Meridian vor einem in einer dicken Kupferhülse schwingenden magnetischen Stahlspiegel aufgestellt. Die Ablenkung des Spiegels, gemessen mittelst eines Fernrohrs und einer gegenüberstehenden Scale, gab die jedesmalige Intensität der durch die Spirale geleiteten galvanischen Ströme. In die vom Strome durchflossene Spirale wurde der zur Untersuchung bestimmte Stahlstab hineingeschoben. Leider hatte die Spirale nicht die genügende Länge, daß ihre magnetische Scheidungskraft¹⁾ auf den Stahlstab in seiner ganzen Länge gleichmäfsig gewirkt hätte. Es wurde derselbe deshalb, um alle seine Theile der stärksten Einwirkung des die Spirale durchfließenden Stromes aussetzen, ohne Erschütterung in derselben einige Male hin- und hergezogen. Hierdurch wurde wenigstens die Quantität des in ihm nach Aufhören des Stromes zurückbleibenden Magnetismus an allen Stellen gleich groß. Nach dem Hin- und Herschieben wurde der Stab in eine feste Lage in der Spirale gebracht. Die Zunahme der Ablenkung des Stahlspiegels nach Einlegen des Stabes in die Spirale entsprach seinem Magnetismus während der Einwirkung des Stromes. Sodann wurde der Stahlstab aus der Spirale entfernt, der Strom unterbrochen, und der Stab in seine vo-

1) Vv. Weber, Elektrodynamische Maafsbestimmungen S. 546.

rige Lage in der Spirale gebracht. Die jetzt erfolgende Ablenkung des Spiegels ergab die Gröfse des im Stabe zurückgebliebenen magnetischen Residuums. Die Schließung und Oeffnung des Stromes geschah stets nach Entfernung des Stabes aus der Spirale, weil sonst die dabei entstehenden Inductionsströme den Magnetismus des letzteren hätten ändern können.

Nach dieser Magnetisirung des Stabes wurde ein dem magnetisirenden Strom entgegengesetzter Strom durch die Spirale geleitet, der Stab wieder eingelegt, und in wiederholten Versuchen die Intensität dieses Gegenstromes so verstärkt, dafs nach Aufhören seiner Wirkung der Magnetismus des Stabes völlig vernichtet war. Der Stab wurde darauf durch einen dem ersten Strom gleichgerichteten Strom stärker magnetisirt, und wieder durch einen Gegenstrom entmagnetisirt u. s. f.

Die folgende Tabelle enthält einige so erhaltene Zahlenwerthe. In derselben sind unter J die Intensitäten der magnetisirenden Ströme, unter M die Magnetismen des Stahlstabes, welche sie unter Einflufs des Stromes annimmt, unter R die nach Aufhebung desselben in ihm remanenten Magnetismen verzeichnet. Die Columnne $-J$ enthält die Intensitäten der zur Vernichtung des jedesmaligen Magnetismus erforderlichen Ströme.

J	M	R	$-J$
13	36	6	7,9
20,2	55,8	9,3	11,1
26,5	75,3	12	12,7
34	99,1	15,1	15,1
51	151,1	19,9	18
79	237	25,9	20,3
98	282,2	28	21
120	325	29,8	21,1
142,7	364,3	30	21,5
154,5	377,5	30,6	22

Wurde derselbe Stab, nachdem er zuletzt unmagnetisch gemacht worden war, durch aufsteigende Ströme noch ein-

mal in gleichem Sinne, wie vorher magnetisirt, ohne jedesmal wieder entmagnetisirt zu werden, so ergab sich

<i>J</i>	14	20,4	28,2	36,4	45,6	70,4	91,5	115	159
<i>M</i>	41,5	61,3	86	112,7	142	216,5	269,5	318	385
<i>R</i>	11,2	15,2	19	22,4	24,6	28,2	29,1	30,1	31

Liefs man auf den so magnetisirten Stab allmählich stärker werdende, dem zuerst magnetisirenden Strom entgegengesetzte Ströme von der Intensität — J_1 einwirken, so blieben in demselben die Residua R_1 , welche in der folgenden Tabelle verzeichnet sind. In derselben ist unter A die jedesmalige Abnahme des Magnetismus, von der ursprünglichen Magnetisirung an gerechnet, angegeben.

J_1	0	2,1	4,3	7,0	9,5	11,5	15,6	18,5	23,4	29,5
R_1	30,3	27,8	23,6	20,0	15,3	12,2	7,1	3,7	0,6	- 5,7
A	0	2,5	6,7	10,3	15,0	18,1	23,2	26,6	29,7	36

J_1	35,5	40	44,5	51,5	61	78	120,9	141,2	153,8
R_1	-9,5	-11,5	-14	-17	-19,8	-23,3	-28,8	-30,0	-30,6
A	39,8	41,8	44,3	47,3	50,1	53,6	59,1	60,3	60,9

Wiederholte entgegengesetzte Magnetisirung durch allmählich aufsteigende Ströme ergab Resultate, welche den Zahlenwerthen der letzten Tabelle entsprechen. Nur nehmen die Magnetismen im umgekehrten Sinne ab und zu. Aus diesen und manchen ähnlichen Beobachtungsreihen lassen sich folgende Schlüsse ziehen.

1. Magnetisirt man einen unmagnetischen Stab durch aufsteigende Ströme, so stehen häufig zuerst die in ihm erzeugten Magnetismen nicht in einem regelmässigen Verhältniss zu den Intensitäten der magnetisirenden Ströme. Hat man aber einen Stab durch einen starken Strom zur Sättigung magnetisirt, ihm sodann durch einen entgegengerichteten Ström seinen Magnetismus entzogen, und magnetisirt ihn von Neuem im Sinne seiner ersten Magnetisirung, so nehmen die Magnetismen regelmässig zu. Dieselben sind in diesem Fall etwas stärker als bei der ersten Magnetisirung. — Es scheinen daher die Molecule des Stahles durch die vorhergehende Magnetisirung erst eine gewisse Beweglichkeit erhalten zu müssen, um ferneren Ein-

wirkungen der magnetisirenden Kraft ungehindert folgen zu können.

2. Die in den Stahlstäben während der Dauer der Einwirkung der galvanischen Ströme erzeugten Magnetismen sind schon bei schwächeren Strömen nicht genau proportional den Intensitäten der letzteren. Sie wachsen in einem geringeren Grade wie diese. Die nach Aufhebung der Wirkung des Stromes zurückbleibenden Residuen des Magnetismus sind gleichfalls weder den Intensitäten der Ströme, noch den Magnetismen der Stäbe in der Spirale proportional. Sie nähern sich vielmehr schneller ihrem Maximum, als jene beiden Gröfsen.

3. Hat man einen durch Ausglühen unmagnetisch gemachten Stab allmählich stärker magnetisirt, und sucht ihm jedesmal durch Einwirkung entgegengesetzter Ströme den Magnetismus zu entziehen, so sind die Intensitäten der dazu erforderlichen Ströme bei Weitem *kleiner* als die Intensitäten der magnetisirenden Ströme. Die Intensitäten jener Gegenströme sind den in den Stäben vorhandenen Magnetismen durchaus nicht proportional, sondern für stärkere Magnetisirungen verhältnißmäfsig kleiner.

4. Entzieht man einem stark magnetisirtem Stab durch entgegengesetzte Ströme nach und nach seinen Magnetismus, und magnetisirt ihn durch stärkeres Anwachsen derselben entgegengesetzt wie vorher, so sind die Verluste an ursprünglichem Magnetismus (resp. vermehrt um die dazu kommenden Gewinne an entgegengesetztem Magnetismus) zuerst den Intensitäten der angewandten Ströme nahe proportional. Später nähern sie sich einem Maximum.

Durch weitere Versuche bestätigt sich noch ferner folgender *a priori* zu machender Schluss:

5. Hat man durch Einwirkung eines Stromes einen durch Ausglühen unmagnetisch gemachten Stab magnetisirt, und ihn sodann durch einen Gegenstrom entmagnetisirt, so vermag weder dieser Gegenstrom, noch einmal angewandt, noch ein schwächerer Strom in gleichem Sinn wie derselbe, dem Stab Magnetismus in einer der ursprünglichen Magneti-

sirung entgegengesetzten Richtung zu ertheilen. Wohl aber magnetisiren Ströme von gleicher Intensität wie die Gegenströme, aber in der Richtung des ursprünglich magnetisirenden Stromes angewandt, den Stab schwächer oder stärker. Es ist demnach für die Untersuchung der Einwirkung galvanischer Ströme auf einen unmagnetischen Stahlstab durchaus nicht gleichgültig, ob der Stab durch Ausglühen völlig entmagnetisirt worden ist, oder ob man ihn nur durch die Einwirkung nach einander folgender entgegengesetzt gerichteter Ströme scheinbar unmagnetisch gemacht hat.

6. Bei einer anderen Reihe von Versuchen wurde ein durch Ausglühen entmagnetisirter Stab von einer bestimmten Intensität i magnetisirt; sodann durch einen Gegenstrom nur zum Theil entmagnetisirt. Wollte man dem auf diese Weise geschwächten Magnetstab seinen früheren Magnetismus wiedergeben, so war dazu vorher ein Strom von der gleichen Intensität i erforderlich.

7. In einem anderen Falle wurde ein durch Ausglühen völlig entmagnetisirter Stab auf einen Magnetismus A gebracht; durch einen Gegenstrom von der Intensität i , sodann auf den Magnetismus B reducirt. Durch einen dem ersten Strom gleichgerichteten, aber schwächeren Strom erhielt sodann der Stab die neue Magnetisirung C . Um ihn nun von der Magnetisirung C auf die Magnetisirung B zu bringen, war wieder ein Gegenstrom von der Intensität i erforderlich. Hierbei konnte selbstverständlich B positiv, Null oder negativ seyn.

Folgende sind einige der Art erhaltene Zahlenresultate:

	I.	II.	III.	IV.
Ursprünglicher Magnetismus A	34	34	136	134
Intensität des Gegenstromes I	-25	-25	-104	-104
Magnetismus nach der Wirkung des Gegenstromes B	0	0	-2,5	- 6
Neue Magnetisirung im Sinn des ursprünglichen Magnetismus	9	18,5	66,5	24,5
Strom zum Zurückführen auf den Magnetismus B	-25	-25	-104	-104

Zu den Beobachtungsreihen I., II., III. und IV. dienten frisch ausgeglühte Stäbe. Alle diese Versuche zeigen, wie wesentlich es ist zu wissen, auf welchem Wege ein Stahlstab einen bestimmten remanenten Magnetismus erhalten hat, da er je nach den magnetischen Einwirkungen, die nach einander auf ihn ausgeübt wurden, sich bei scheinbar durchaus gleich starker Magnetisirung doch gegen neue magnetisirende Kräfte völlig verschieden verhalten kann.

8. Wurde ein Stahlstab, während er in der Spirale dem Einfluß des magnetisirenden Stromes ausgesetzt war, durch Stöße oder Schläge erschüttert, so wuchs dadurch das nach Aufhören der Einwirkung des Stromes in ihm zurückbleibende Residuum. Erschütterte man dagegen den Stab, nachdem der magnetisirende Strom aufgehört hatte zu wirken, so verminderte sich sein Magnetismus. — Hatte man einem Magnetstab durch einen dem magnetisirenden Strom entgegengerichteten Strom seinen Magnetismus zum Theil oder völlig entzogen, oder sogar seinen Magnetismus umgekehrt, so nahm er beim Erschüttern einen Theil seines früheren Magnetismus wieder an. Es ist also auf diese Weise möglich, einen ganz unmagnetischen Stab herzustellen, der durch Erschütterungen magnetisch wird. Hierbei kann selbstverständlich der Stab senkrecht gegen den magnetischen Meridian gestellt und so dem Einfluß des Erdmagnetismus entzogen werden.

Von besonderem Interesse ist die Einwirkung von Temperaturveränderungen auf einen magnetisirten Stab. Ueber diesen Gegenstand ist neuerdings von Hrn. L. Dufour eine Untersuchung angestellt worden, deren erster Theil in diesen Annalen Bd. XCIX, S. 476, 1856, mitgetheilt ist. Nach dieser Untersuchung würde sich das interessante Resultat ergeben, daß ein Magnetstab, der bei irgend einer Temperatur magnetisirt ist, durch jede Aenderung dieser Temperatur, mag sie in Erwärmung oder Erkältung bestehen, an Magnetismus verliert.

Nach noch neueren Beobachtungen des Hrn. Dufour¹⁾

1) *Archive de Genève* T. XXXIII, p. 50, 1856 Sept.

Poggendorff's Annal. Bd. C.

soll ein bei einer höheren Temperatur, z. B. 50° C., magnetisirter Stab, wenn er zu wiederholten Malen auf 0° erkaltet und wieder auf 50° erwärmt wird, zuletzt nach etwa 10 Temperaturwechseln gegen Temperaturveränderungen nahezu unempfindlich werden.

Um diese Punkte ein wenig näher zu beleuchten, wurden folgende Versuche angestellt:

Ein Stahlstab wurde bei 16° C. auf die bei den früheren Versuchen beschriebene Weise magnetisirt, sodann durch langsames Erwärmen in einem an die Stelle der Magnetisirungsspiralen gesetzten Kasten von Zinkblech voll Wasser auf 100° erhitzt, und nach Ablassen des heißen Wassers auf seine frühere Temperatur erkältet. Diese Erwärmung und Erkältung geschah meist zweimal. Der Stab wurde sodann bei 16° stärker magnetisirt, wurde zweimal erwärmt und erkältet u. s. f. Die folgende Tabelle enthält einige so beobachtete Zahlen. In derselben sind unter m_I , $m_{I.100}$, m_{II} , $m_{II.100}$, m_{III} die aufeinanderfolgenden Werthe des Magnetismus der Stahlstäbe bei den oben beschriebenen Verfahren verzeichnet.

m_I	$m_{I.100}$	m_{II}	$m_{II.100}$	m_{III}	$\frac{m_I - m_{II}}{m_I}$
39	26	29,6	—	—	0,241
79,5	55,5	61	—	—	0,233
100	68,1	79,2	—	—	0,218
117	78,9	91,2	—	—	0,221
16,6	11,5	12,5	11	12	0,247
33	23,7	25,9	21	25,1	0,212
52	35,5	39,7	33,5	38,5	0,246
71,5	49	55,5	46	53,8	0,223
93	—	72	60,2	69,6	0,225

Es können diese Werthe wegen der allmählichen Aenderung der Härte der Stahlstäbe beim wiederholten Erwärmen und Erkälten auf keine allzugroße Genauigkeit Anspruch machen, indess ergeben sie dennoch mit hinlänglicher Genauigkeit folgenden Satz.

9. Magnetisirt man einen Stab bei einer bestimmten Temperatur und erwärmt ihn, so verliert er einen Theil seines Magnetismus. Nach dem Erkalten nimmt er einen Theil des verlorenen Magnetismus wieder an. Der Verlust hierbei ist nahezu dem ersten Magnetismus des Stabes proportional. Eine zweite Erwärmung und Erkältung bewirkt dasselbe wie der erste Temperaturwechsel, nur in viel schwächerem Grade. Der Verlust an Magnetismus ist hierbei etwa nur ein Achtel des Verlustss beim ersten Erwärmen und Erkalten.

Ein neuer Stab wurde bei 18° C. stark magnetisirt, und wiederholt durch Einlegen in kochendes Wasser und schmelzenden Schnee auf 100° und 0° gebracht. Seine aufeinanderfolgenden Magnetisirungen betrugen:

118 75,6 96,5 70,8 92,5 69,5 92 69,3 92

Nach noch zehnmaligem Erwärmen und Erkalten hatte sich der Magnetismus des Stabes kaum verändert, nach fernerm zwanzigmaligen Temperaturwechsel gar nicht mehr. Es betrug demnach sein Magnetismus bei 0° stets 92, bei 100° 69,3. Ein anderer Stab wurde bei 100° magnetisirt, dann auf 0° erkältet, wieder erwärmt u. s. f. Seine Magnetismen betrugen hierbei:

122 103 89 85,3.

Nach funfzehnmaligem Erwärmen und Erkalten betrug sein Magnetismus bei 0° 83, bei 100° 79, und dieser Magnetismus änderte sich nicht mehr, als der Stab ferner abwechselnd in kochendes Wasser und schmelzenden Schnee eingelegt wurde. In ersterem betrug sein Magnetismus stets 79, in letzterem 84.

10. Bei öfterem Erwärmen und Erkalten eines Magnetstabes werden also die jedesmaligen Verlüste im Magnetismus immer kleiner, so daß zuletzt der Magnetstab bei jedesmaliger Rückkehr zu einer bestimmten Temperatur innerhalb der Gränzen der wiederholten Erwärmungen und Erkältungen auch einen bestimmten Magnetismus wieder annimmt. Dieser Magnetismus ist indess bei höherer Temperatur kleiner als bei niederer.

Dieses letzte Resultat würde mit dem von Hrn. Dufour erhaltenen, wonach ein oft erkälteter und erwärmter Stab innerhalb gewisser Gränzen gegen Temperaturveränderungen unempfindlich ist, nicht ganz übereinstimmen.

Es wurde sodann ein durch Ausglühen unmagnetisch gemachter Stab in eine Röhre von Zinkblech eingelegt, in derselben durch Hindurchleiten von Dampf auf 100° erhitzt, und durch Hindurchschieben der Röhre durch die Magnetisirungsspirale magnetisirt. Die Röhre mit dem Stabe wurde, während noch der Dampf hindurchströmte, vor dem Stahlspiegel aufgestellt, und der Magnetismus m_{100} des Stabes beobachtet. Nachher liefs man den Stab erkalten; bestimmte seinen Magnetismus m_0 , erwärmte ihn von Neuem durch Dampf und liefs von Neuem erkalten.

Dabei ergaben sich für verschiedene Stäbe die aufeinanderfolgend bei 100° und 0° beobachteten Magnetismen:

	m_{100}	m_0	m_{100}	m_0	m_{100}	m_0
I.	85	70,5	59,4	64,2	—	—
II.	88,6	84,6	67,8	81,3	65,6	79,6
III.	192	154	128,5	142	—	—

Wurde nach Magnetisirung der erwärmten Stäbe ein kalter Stab durch denselben Strom magnetisirt, so nahm er stärkeren Magnetismus an, als jene.

Aus den letzteren Versuchen folgt:

11. Ein bei höherer Temperatur magnetisirter Stab verliert beim Erkalten einen Theil seines Magnetismus. Durch erneutes Erwärmen verliert er noch einen ferneren Theil seines Magnetismus. Wird er jetzt erkältet, so nimmt er wieder einen Theil seines verlorenen Magnetismus an. Wiederholte Erwärmungen vermindern, darauf folgende Erkältungen vermehren den Magnetismus des Stabes.

Es verhält sich also der bei höherer Temperatur magnetisirte Stab, abgesehen von seinem Verhalten bei der ersten Erkältung, wie ein bei gewöhnlicher Temperatur magnetisirter Stab, der, wie schon lange bekannt, beim Erhitzen Magnetismus verliert, und denselben beim Erkalten zum Theil wieder erhält.

V. *Untersuchungen von Meteoreisen;*
von Dr. Bergemann.

Da ich in dem Besitz mehrerer Stückchen von solchem Meteoreisen gelangte, welches einer Untersuchung noch nicht unterworfen war, so benutzte ich dieselben zur Ausführung von Analysen, um so bereitwilliger, als ich über die Richtigkeit der Angaben in Bezug auf die Fundstellen des Eisens aufser allem Zweifel seyn konnte. Es scheinen, namentlich mit Meteoreisen von Mexico häufige Verwechslungen vorzukommen, indem Eisenmassen, allem Anscheine nach von Einem Falle herrührend, nach verschiedenen sich nahe liegenden Ortschaften oder nach dem Hauptdistrict, in dem sie aufgefunden sind, benannt und alle als etwas Besonderes beschrieben werden. Hr. Oberbergrath Burkart, der sich viele Jahre hindurch in Mexico aufgehalten und den dort aufgefundenen Aërolithen ein besonderes Studium gewidmet, hat eine vollständigere Mittheilung über dieselben geliefert, aus der auch hervorgeht, wie leicht solche Verwechslungen herbeigeführt werden können ¹⁾. Das zur Ausführung meiner Analysen benutzte Material waren Bruchstücke von solchem Meteoreisen, welches Hr. Burkart theils selbst an Ort und Stelle entnommen, theils von sachkundigen Freunden in Mexico erhalten hatte. Anderes Material erhielt ich von Hrn. Dr. Krantz, dessen Angaben über die Richtigkeit der Fundstätten auch bei diesen Aërolithen keinen Zweifel zulassen.

Bei der grösseren Zahl der Analysen von Meteoreisen hat sich die Hauptmasse desselben, der in Salzsäure auflösliche Theil, meist von einer ziemlich gleichen Zusammensetzung erwiesen, indem in den meisten Fällen 1 Atom Ni mit 8 bis 10 At. Fe verbunden ist. Die Angaben grösserer Differenzen scheinen mir oft in der Methode der

1) v. Leonhard und Bronn Neues Jahrbuch u. s. w. Jahrgang 1856
 Heft 3 S. 257 u. f.

Ausführung der Analysen und auch in der Art der Beurtheilung der in das Meteoreisen eingeschlossenen Schwefelverbindung zu liegen. Anders verhält es sich mit dem in Salzsäure unlöslichem Theile der Aërolithen; die Angaben über die Zusammensetzung von diesem weichen sehr von einander ab. Wird auch von dem bei der Auflösung als Kohle hinterbleibenden Theile, so wie von dem in so geringer Menge und variirend auftretenden Zinn, Kupfer, Chrom u. s. w. hinweggesehen, so haben mir frühere Untersuchungen gezeigt, daß hier Verschiedenheiten in den Quantitäten des nie fehlenden Phosphors, Nickels und Eisens bestehen. Lawrence Smith dagegen hat neuerlich Meteoreisen von verschiedenen Fundstellen untersucht und nimmt in dem in Salzsäure unlöslichen Rückstande eine Verbindung von P_2Ni_4Fe an, welche fast in jedem Meteoreisen von dieser Zusammensetzung vorkommen soll und welche die mit dem Namen *Schreibersit* belegte Masse ausmacht¹⁾. Ich benutzte demnach die bei meinen Untersuchungen gesammelten Rückstände, um sie einer Analyse zu unterwerfen und wählte von anderen Metepreisen absichtlich solche Stückchen aus, welche schon durch das Auge eine grössere Menge dieser unlöslichen Theilchen erkennen liessen. Um Vergleichen anstellen zu können, war ich genöthigt mir den Schreibersit auch aus solchem Meteoreisen abzuscheiden, dessen Zusammensetzung schon bekannt ist. Die Resultate, welche ich bei diesen Untersuchungen erhalten habe, lasse ich ebenfalls hier folgen.

Meteoreisen aus der Misteca im Staate von Oojaca.

Das zur Analyse verwendete Material erhielt ich von Hrn. Burkart. Es waren Bruchstücke von der Masse, wie Derselbe sie a. a. O. beschrieben hat. Das spec. Gewicht des Eisens ist nach Hrn. Burkarts Versuchen 7,2 bis 7,62; ich fand es bei den meinigen zu 7,58. Auch dieses Eisen ist passiv, wenigstens verhielten sich mehrere

1) *The American Journal of Science and arts, second series, No. 56, p. 155 und No. 57, p. 328.*

Stückchen, die frisch gelöst und vollkommen glänzend waren, in einer Auflösung von Kupfervitriol längere Zeit unverändert, während dagegen Theilchen der äußeren Fläche des Aërolithen, die ohne Glanz und von dunkelgrauer Farbe waren, sich schnell mit einer Kupferhaut überzogen.

Zur Ausführung der Analyse wurden 4 Grm. des gereinigten Eisens verwendet. Sie wurden mit verdünnter Salzsäure unter mäßiger Erwärmung in einem passenden Apparate so lange behandelt, als diese eine Einwirkung zeigte. Das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas wurde durch eine Auflösung von Kupfervitriol geleitet, die sich bald trübte, indem sich eine nicht unbedeutende Menge von Schwefelkupfer absetzte. Das von diesem aufsteigende Wasserstoffgas hatte den eigenthümlichen Geruch des durch Hülfe von unreinem Eisen entwickelten Gases. Die Menge an Schwefel in dem Schwefelkupfer ergab sich nach der weiteren Untersuchung zu 0,553 Proc.

In dem Filtrate waren keine durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle vorhanden. Das Eisen wurde nach der Concentration der Flüssigkeit durch chloresäures Kali vollständig oxydirt und als bernsteinsäures Oxyd gefällt. Die Menge desselben entsprach 86,857 Proc. Metall. Ich untersuchte dasselbe auf die Gegenwart von Phosphorsäure durch Glühen mit kohlensaurem Kali-Natron und Auslaugen der geglühten Masse mit Wasser. Aus dieser Auflösung wurde die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Die Menge des geglühten Niederschlags entsprach 0,070 Proc. Phosphor.

In der vom Eisenoxyde abfiltrirten Flüssigkeit waren Nickel- und Kobaltoxyd zu bestimmen. Beide wurden, nachdem das Filtrat stark concentrirt und darauf durch Salzsäure angesäuert war, nach der Liebig'schen Methode durch Kali und Blausäure u. s. w. geschieden. Der Gehalt an Nickel war 9,917 Proc., Kobalt dagegen 0,745 Proc.

Der in Salzsäure unlösliche Rückstand hatte ein Gewicht von 0,0388 Grm. = 0,975 Proc. Er war von schwarzer Farbe, pulverig, nur einzelne etwas lichtere und glän-

Theilchen zeichneten sich in der Masse aus. Durch Hülfe des Magneten liefs sich eine gröfsere Menge der schwarzen Theilchen scheiden und namentlich waren es die glänzenden Körnchen, die diesem folgten, die aber auch unter dem Mikroskope bei 200facher Vergröfserung keine bestimmte Structur bemerken liefsen und an denen ich die gelbliche Farbe, wie sie der Schreibersit zeigt, vermifste. Das Gewicht dieser durch den Magnet gesonderten Theile war 0,0180 Grm., enthielt aber wahrscheinlich noch anhaftende Staubtheilchen, obgleich diese so vollständig als möglich durch wiederholtes Abschlämmen beseitigt waren. Eine geringe Menge wurde zur Ausführung von Löthrohrversuchen, namentlich um auf die Anwesenheit von Chrom zu prüfen, benutzt; dasselbe fand sich aber nicht vor.

Die zurückgebliebenen 0,0178 Grm. lösten sich in Salzsäure nicht, dagegen in Königswasser. Die Auflösung wurde stark eingedampft, mit kohlensaurem Natron versetzt, zur Trockne gebracht und geglüht; der Rückstand darauf mit Wasser ausgelaugt u. s. w. und daraus die Phosphorsäure als phosphorsaure Ammoniak-Magnesia gefällt. Der Gehalt an Phosphor berechnete sich in dem geglühten Niederschlage zu 0,002 Grm.

Eisen- und Nickeloxyd wurden in ein wenig Salzsäure aufgelöst und beide durch Benutzung von kohlensaurem Baryt in der Kälte getrennt, nachdem die freie Säure so viel als möglich entfernt war. Nickel war vorhanden 0,005 Grm., Eisen 0,010 Grm.

Der nicht magnetische Theil des unlöslichen Rückstandes bildete ein schwarzes glänzendes Pulver, in welchem sich durch das Mikroskop einige weifse, auch gelbliche Pünktchen erkennen liefsen, deren Natur ich nicht zu bestimmen vermag, da sie zu klein erschienen. Ihre Anwesenheit scheint mir auch keine Bedeutung zu haben, indem sie leicht durch zufällige Umstände herbeigeführt seyn kann. Ich habe keinen Grund, diese wenigen Pünktchen, wie bei anderem Meteoreisen, für Olivin oder Feldspathmasse zu halten. Das Gewicht des Rückstandes war 0,0118 Grm.

Salpetersalzsäure löste ihn nicht, auf Platinblech erhitzt, verglimmte er zum größten Theile, indem eine bräunliche Asche hinterblieb und demnach schien er meist aus Kohle bestanden zu haben. Die Asche löste sich in Salzsäure und bestand aus Eisenoxyd; nur die einzelnen nur durch das Mikroskop zu unterscheidenden erdigen Pünktchen widerstanden der Einwirkung der Säure.

In 100 Theilen ist mithin die Zusammensetzung dieses Meteoreisens:

Fe	86,857		
Ni	9,917		
Co	0,745		
P	0,070		
S	0,553		
unlös.		0,524 Kohle und Fe	
Rückstand	0,975		0,053 P
		0,451	0,132 Ni
			0,265 Fe
	<u>99,117.</u>		

Wird der Schwefel mit dem Eisen zu Fe verbunden angenommen, so würden von diesem 0,941 erforderlich seyn, mithin 85,916 Proc. übrig bleiben und die Menge des Fe 1,494 Proc. betragen, während das zurückbleibende Fe gegen Ni und Ca annähernd die neunfache Atomenmenge ausmacht.

Nach der vorstehenden Analyse ist das Meteoreisen aus der Misteca mithin von der am häufigsten vorkommenden Zusammensetzung und besteht aus einem kohle- und kobalthaltigen Nickeleisen, und ebenso hat der in Salzsäure unlösliche Rückstand die charakteristische Zusammensetzung aus Phosphor, Nickel und Eisen.

Da es mein Wunsch war, über die Beschaffenheit dieses Rückstandes einen näheren Aufschluss zu erhalten und zu erforschen, ob die von Lawrence Smith angegebene Zusammensetzung immer dieselbe sey, so wurden noch einige Analysen von Meteoreisen ausgeführt, deren Resultate ich zunächst hier mittheile.

Meteoreisen von Ocatitlan.

Von diesem Meteoreisen erhielt ich das zur Untersuchung nöthige Material durch Hrn. Dr. Krantz. Derselbe hat über diesen Aërolithen in d. Verh. d. naturf. Vereins der preuss. Rheinl. und Westphal. Jahrg. 12, 1855, Bd. XLVII berichtet. Theile von der Oberfläche der fast runden 27 Pfund schweren Masse wurden zur Ausführung einiger vorläufiger Versuche verwendet. Diese Eisenmasse ist mit einer starken, sich leicht abbröckelnden Rinde vom Ansehen des Brauneisens in bedeutender Stärke bedeckt. Die Oxydation ist viel stärker als bei anderem Meteoreisen, z. B. dem von Xiquipilco. Angeätzte Flächen sind von diesem Eisen noch nicht dargestellt, jedoch an der von Dr. Krantz a. a. O. beschriebenen kleineren Masse desselben Fundorts, welche die Widmannstätten'schen Figuren von ausgezeichneter Schönheit zeigt, die aber leider bald, in Folge des ungleich in derselben verbreiteten Schwefeleisens, anlaufen. In den Rissen an der Oberfläche sammeln sich mit der Zeit förmliche kleine Tröpfchen an, die, wie schon bei anderem Meteoreisen bemerkt, Chloreisen aufgelöst enthalten. Hin und wieder zeigen sich in der braunen Rinde dieses Eisens grünlich gelbe Pünktchen, die durch ihre Farbe an Grüneisenstein erinnern.

In der oxydirten abgebröckelten Rinde finden sich einzelne Theile, die schon durch das Auge einen größeren Reichthum von Phosphornickeleisen erkennen lassen. Sie bilden metallisch glänzend dünne Blättchen von gelblich grauer Farbe, die von der leichter oxydirbaren Hauptmasse nur locker zusammengehalten werden. Ihre Vertheilung war in solchen Stückchen der Menge nach ungleichförmig, jedoch bildeten sie parallele Lagen und sie konnten in einzelnen Blättchen erhalten werden, wenn die Rinde mit verdünnter Salzsäure digerirt wurde. An dem nicht oxydirbaren Eisen zeichneten sich diese Theile ebenfalls durch ihre Farbe und ihren Glanz aus, und auch hier ließen sich einzelne mechanisch trennen, etwa wie bei dem bekannten Meteoreisen von Arva. Die Blättchen sind biegsam, ela-

stisch und bei vorsichtiger Behandlung selbst zu spalten. Werden sie mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, so findet kaum eine Wasserstoffentwicklung statt, während die von den Blättchen freien Eisentheile dieses schnell entwickeln, und eingemengtes Schwefeleisen sich durch freier werdendes Schwefelwasserstoffgas zu erkennen giebt.

3,46 Grm. von allem Oxyde freies Meteoreisen von der durch Dr. Krantz beschriebenen kleineren Masse, an welchem die Blättchen in grosser Menge zu bemerken waren, wurden in Salzsäure gelöst, das sich dabei entwickelnde Wasserstoffgas durch Kupfersion gelteitet und aus den sich bildenden Schwefelkupfer die Menge des Schwefels bestimmt, welcher mit Fe als Fe angenommen wurde.

Das Gewicht des unlöslichen Rückstandes war 0,173 Grm. = 5,0 Proc., eine Menge, welche in dieser Grösse nur durch die absichtlich getroffene Auswahl des Materials herbeigeführt wurde und das Durchschnittsverhältniss, der Schätzung nach, etwa um das Doppelte übersteigen möchte. Der Rückstand enthielt 0,003 Grm. eines schwarzen, matten, dem Magnet nicht folgenden Pulvers, welches beim Erhitzen verglimmte und dabei eine bräunliche Asche von Eisenoxyd hinterliess. Ferner bestand der Rückstand aus dem magnetischen Phosphornickeisen, das bei der ersten Einwirkung der Salzsäure auf das Meteoreisen sich in Gestalt von Blättchen ausgeschieden hatte, beim stärkeren Digeriren aber zu kleinen Schuppen zerfiel, wie sie das meiste von mir so behandelte Meteoreisen bildete. Durch Glühen unter Luftzutritt verändern sich diese nicht, behalten ihren Glanz, nur wird die Farbe ein wenig dunkler; ihr specifisches Gewicht ist etwas über 7,0. In seinem ganzen Verhalten zeigte dieser Theil des Rückstandes die meiste Uebereinstimmung mit dem Schreibersit, so wie er von Law. Smith beschrieben wird. Bei seiner Zerlegung gab er P 0,006, Ni 0,016, Fe 0,146.

Nach Abzug des eingemengten Schwefeleisens ist die Zusammensetzung dieses Meteoreisens:

Fe	85,49 Proc.		
Ni	8,17		
Co	0,56		
P	Spuren		
Cu u. Mg	desgl.		
unlös.		0,07 eisenhaltige Kohle	
Rückstand	5,00	$\left\{ \begin{array}{l} 4,93 \text{ Phosphornickeleisen} \\ 4,22 \text{ Fe} \end{array} \right.$	0,17 P
			0,46 Ni
	99,12 Proc.		

Eine kleine Lamelle des Phosphornickeleisens wurde benutzt, um ihre Löslichkeit in Salzsäure etwas näher zu prüfen. Es fand sich dabei in Uebereinstimmung mit anderen Versuchen, daß verdünnte Salzsäure fast ohne alle Einwirkung bleibt, concentrirte dagegen die Verbindung zersetzt. Ueberhaupt haben mir alle meine Versuche gezeigt, daß die Masse bei weitem weniger der Einwirkung der Salzsäure widersteht, als gewöhnlich angenommen wird¹⁾.

Hr. Burkart hält es nicht für unwahrscheinlich, daß das Meteoreisen von Xiquipilco und auch das von Istlahuaca mit dem von Ocatitlan übereinstimmen und alle von einem Falle herrühren²⁾, eine Annahme, zu welcher allerdings die angeführten Gründe veranlassen können, zumal auch die äußere Beschaffenheit dieser Massen manches Aehnliche besitzt. Die Resultate der vorstehenden Analyse können ebenfalls auf eine gemeinschaftliche Abstammung hindeuten, indem die Menge von Ni und Fe in dem Haupttheile so ziemlich dieselbe ist, ein Verhältniß, welches das meiste Meteoreisen, aber auch solches unzweifel-

1) Bei der Auflösung eines Bruchstückes der oxydirten Rinde in Salzsäure hinterblieb der Rückstand von gewöhnlicher Beschaffenheit von gelblich grüner Farbe. Ich digerirte denselben nach Trennung der Kohle noch längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, wobei ein großer Theil sich löste und ein schwererer kupferrother Rückstand in Gestalt von Flimmerchen sich abschied. Die Menge desselben war zu gering, um ihn weiter untersuchen zu können. Er war sehr stark magnetisch, löste sich in Salpetersäure und enthielt die gewöhnlichen Bestandtheile, nur schien Fe in geringerer Menge vorhanden zu seyn.

2) Vergl. Leonhard und Bronn neues Jahrb. 1856, S. 303.

haft von den verschiedensten Fundstellen, zeigte. Indessen finden sich doch bei dem von den genannten Orten Abweichungen, welche mit der Annahme Burkart's nicht vereinbar zu seyn scheinen. Das Eisen von Xiquipilco ist in der neueren Zeit mehrfach untersucht worden; die Ergebnisse der verschiedenen Analysen variiren aber untereinander in dem Grade, dafs sie eine Vergleichung mit denen von anderem Meteoreisen kaum zulassen und den Beweis liefern, dafs hier wie im Roheisen, chemische Verbindungen mit anderen Stoffen nur gemengt sind. So variiren die Angaben über den Eisen- und Nickelgehalt in dem Haupttheile des Aërolithen von Xiquipilco bis 4 Proc., und das so charakteristische Phosphornickeleisen giebt Uricoechea¹⁾ zu 2,99 Proc., Boecking²⁾ zu 1,009 Proc., Pugh³⁾ zu 0,56 und 0,344 Proc. an, oder incl. des Graphits und der erdigen Theile, betrüge überhaupt der unlösliche Rückstand im Ganzen, nach den genannten Analytikern 4,1 Proc., 1,982 Proc., 0,9 Proc., 0,568 Proc. Es beweisen diese verschiedenen Angaben, wie ungleichförmig die unlöslichen Theile in dem Nickeleisen verbreitet sind. Wird angenommen, dafs in dem von mir untersuchten Stückchen Eisen von Ocatitlan auch die doppelte-Menge von Phosphornickeleisen enthalten gewesen sey, als diefs sonst im Durchschnitt darin verbreitet ist, und werden die Resultate meiner Analyse darnach reducirt, so findet sich allerdings eine grofse Uebereinstimmung mit dem Eisen von Xiquipilco nach Boecking's Untersuchung; dagegen bleiben sich die Resultate der anderen Analysen selbst untereinander zu fern, als dafs der Schlufs auf Identität dieser Aërolithen dadurch wahrscheinlich gemacht werden könnte. Etwas dem Olivin Aehnliches oder ein blaues oder rothes Mineral, wie Uricoechea, oder ein weisses und gelbliches, wie Boecking in dem Eisen von Xiquipilco fanden, habe ich in dem von Ocatitlan auch bei der genaue-

1) Annalen der Chemie und Physik, Bd. 91, S. 249 u. f.

2) v. Leonhard und Bronn, neues Jahrb. 1856, S. 309.

3) Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. XCVII, S. 383.

sten Untersuchung mit dem Mikroskop nicht bemerkt. Eine fast noch grössere Uebereinstimmung wie zwischen diesen Eisenmassen findet sich mit der von Hrn. Burkart beschriebenen und mir untersuchten aus der Misteca, mit welcher jedoch eine Verwechselung nicht vermuthet werden kann, da beide in den angeätzten Flächen sich verschieden verhalten, das der Misteca kein Chloreisen bemerken läßt, sein Phosphornickeisen in anderen Verhältnissen zusammengesetzt ist und Hrn. Burkart's Angabe über die Richtigkeit der Fundstelle keinen Zweifel zuläßt.

Meteoreisen von Cosby's Creek, Cocke County,
Tennessee.

Dieses schon von Shepard¹⁾ untersuchte Meteoreisen unterwarf ich einer Analyse, da mir von demselben ein Bruchstückchen von 4 Grm. zu Gebote stand, welches die in Salzsäure unlöslichen Lamellen sehr deutlich zeigte. Ich theile die Resultate meiner Analyse hier ebenfalls mit, indem sie von denen Shepard's abweichen. Das specifische Gewicht dieses Eisens fand ich zu 7,257. Der unlösliche Rückstand wog 0,083 Grm. = 2,075 Proc. Eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff hat bei der Auflösung nicht stattgefunden, und durch Schwefelwasserstoff fällbare Metalle waren in der Auflösung nicht vorhanden.

Der Rückstand bildete meistentheils ein schwarzes, stark abfärbendes Pulver, in welchem die gelblich metallisch glänzenden Theilchen in Gestalt kleiner Schuppen in großer Menge vorhanden waren und leicht durch den Magnet gesondert werden konnten. Das schwarze amorphe Pulver wog 0,0077 Grm., verbrannte, auf Platinblech erhitzt, lebhaft und hinterließ eine Spur eines aus Eisenoxyd bestehenden Rückstandes. Die mit dem Magnet ausgezogenen und durch Abschlämmen von aller Kohle befreiten Theile besaßen eine ins Bräunliche gehende graue Farbe und ein specifisches Gewicht von 6,99.

1) Silliman's Journ. 1842, Oct.

Im Ganzen fand ich die Zusammensetzung aus:

Fe	90,096
Ni	6,521
Co	0,332
P	0,021
unlöslicher	0,175 Kohle
Rückstand.	1,802 Fe
	0,183 Ni
	0,068 P
	<hr/> 99,198

Meteoreisen von Zacatecas.

Durch die Güte des Hrn. Burkart erhielt ich ein Stückchen Meteoreisen von Zacatecas, welches ich schon früher untersucht habe zur Wiederholung der Analyse ¹⁾. Dieselbe war wünschenswerth, da Manrofs ²⁾ die Resultate einer Analyse eines Meteoreisens von unbekanntem Fundorte publicirt hat, welches äußerlich Aehnlichkeit mit dem vom Zacatecas besitzt und auch beim Anätzen der Flächen manches Uebereinstimmende mit diesem zeigte. Hr. Burkart scheint daher die Möglichkeit zu unterstellen, daß beide Aërolithen von Einem Falle herrühren ³⁾. Indessen glaube ich, daß dieser Annahme Manches entgegensteht. In dem Meteoreisen von unbekanntem Fundorte, welches Woehler beschrieben und Manrofs analysirt hat, fanden sich Körnchen von Olivin und ein Körnchen eines apfelgrünen Minerals. Dergleichen fand ich in dem Eisen von Zacatecas nicht, und wenn auch die Resultate der Analysen selbst bei Aërolithen von Einem Fundorte keine vollkommene Uebereinstimmung zeigen können, so differirt doch die Menge der einzelnen Bestandtheile hier zu sehr, um sie als von Einem Falle herrührend annehmen zu können.

Bei der Wiederholung der Untersuchung des Eisens von Zacatecas habe ich auch jetzt in diesem keine erdigen

1) Pogg. Ann. Bd. 78, S. 406 u. f.

2) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 81, S. 252.

3) v. Leonhard und Bronn, neues Jahrb. 1856, S. 296 u. f.

Mineralien bemerkt. Der nach Behandlung mit verdünnter Salzsäure erhaltene unlösliche Rückstand wurde durch das Mikroskop bei 200facher Vergrößerung geprüft; derselbe zeigte sich aber vollkommen homogen. Es könnte angenommen werden, daß die wenigen Olivintheilchen durch starkes Digeriren mit Salzsäure zersetzt worden wären, da die Eisensolution ein wenig Bittererde enthielt; in diesem Falle aber hätte sich auch Kieselsäure müssen nachweisen lassen, die aber nicht vorhanden war, und überdies wurde zur Auflösung nur verdünnte Salzsäure angewendet, und die Einwirkung dieser nur durch unbedeutende Erwärmung unterstützt.

Bei der Bestimmung der wesentlicheren Bestandtheile dieses Meteoreisens erhielt ich bei meiner neueren Untersuchung eine so genügende Uebereinstimmung mit meiner früheren, und eine solche Abweichung mit den von Manrofs publicirten Resultaten, daß ich das von diesem untersuchte Eisen als nicht von Zacatecas herstammend annehmen muß. Ich fand Fe 85,42, Ni 9,73, Co 0,44 Proc.; dagegen Phosphornickeleisen 1,05 Proc.

Meteoreisen von Arva.

Dieses schon von Patera ¹⁾ und Loewe ²⁾ untersuchte Eisen zeichnet sich durch den Einschluss von sehr vielem Schwefeleisen und von vielen größern gelblich grünen Blättchen aus, in welchem ich die als Schreibersit bezeichnete Verbindung im reinsten Zustande zu finden glaubte. Um von dieser eine etwas größere Menge erhalten zu können, wurden Stückchen des Aërolithen benutzt, in welchem sich diese Lamellen in größerer Zahl zeigten.

Bei der Auflösung dieses in so großer Menge im Meteoreisen enthaltenen Schwefeleisens findet eine starke Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt. Das Gas wurde durch Kupfersolution geleitet, und das sich bildende Schwe-

¹⁾ Oester. Blätter für Literatur. 1847, No. 175 und 694.

²⁾ Haidinger's Berichte Bd. 3, S. 62 und 70. Journal für praktische Chemie Bd. 46, S. 183.

felkupfer zur weiteren Bestimmung des Schwefels verwendet. Der Gehalt von diesem betrug 15,359 Proc. Die Auflösung des Eisens war durch verdünnte Salzsäure und nur unter geringer Temperaturerhöhung bewirkt worden.

Die Menge des unlöslichen Rückstandes betrug 5,906 Proc.

Die Zusammensetzung war:

Fe	74,176	
Ni	4,145	
Co	0,213	
S	15,359	
P	0,198	
unlöslicher Rückstand	5,906	<div> 3,006 Fe 0,594 Ni 0,236 P 0,900 Kohle 1,170 Kohle, als Graphit </div>
Cr	Spuren	
	<u>99,997</u>	

Wird der S mit dem Fe zu Fe verbunden angenommen, so würden dazu 26,152 erforderlich seyn und die ganze Menge des Schwefeleisens 41,511 Proc. betragen. Werden diese von der übrigen Masse des Meteoreisens abgerechnet, so würde die Zusammensetzung sich ergeben zu:

Fe	82,112	
Ni	7,106	
Co	0,364	
P	0,338	
Phosphornickeleisen	6,557	<div> 5,138 Fe 1,015 Ni 0,403 P </div>
C	1,537	
Graphit	2,000	
Cr	Spuren	
	<u>100,014.</u>	

Es würden mithin auch bei diesem Eisen auf 1 At. Ni ungefähr 11 At. Fe kommen. Der unlösliche Rückstand bildete ein schwarzes mattes Pulver, in welchem kleine Schuppen von gelblich grauer Farbe, die sich durch Glanz auszeichneten, vorhanden waren. Außerdem finden sich graue glänzende Blättchen darin und, wie sich bei starker Vergrößerung bemerken liefs, einzelne weisse erdige Pünktchen, deren Natur ich nicht näher zu bestimmen vermochte. Dieser Rückstand wurde zunächst mit dem Magnet behandelt, dem alle die gelblichen Theilchen folgten und ebenso die gröfsere Menge der schwarzen Schüppchen. Das, was dem Magnet nicht folgte, war ein schwarzes glanzloses Pulver, welches beim Erhitzen schnell verglimmte, aus Kohle bestand und als Rückstand die erdigen Theile nebst einer Spur Eisenoxyd hinterliefs. Der andere Theil, nachdem er mit Wasser nochmals von anhaftenden Kohletheilchen abgespült war, wurde weiter durch Salpetersäure zerlegt; Phosphornickeleisen löste sich und Graphit blieb in Gestalt von Blättchen vereinigt zurück. Dieser wurde später mit schwefel-, salpeter- und kohlensaurem Natron behandelt, wobei der Graphit verbrannte und in dem Rückstand sich noch eine Spur Chrom zu erkennen gab.

Die vorstehenden Analysen zeigen, wie die früheren, dafs der in verdünnter Salzsäure unlösliche Rückstand von Meteoreisen, nach der Beseitigung von Kohle, Graphit, erdigen Theilen u. s. w. eine aus Phosphor, Nickel und Eisen bestehende Verbindung ausmacht. Diese ist es, welche mit dem Namen *Schreibersit* bezeichnet wurde, und welche nach Lawrence Smith von der stets gleichen Zusammensetzung von 1 At. Phosphor gegen 2 At. Nickel und 4 At. Eisen, einen constanten Bestandtheil des meteorischen Eisens ausmachen soll. Sie zeigte mir freilich aus den verschiedensten Massen dargestellt, eine Uebereinstimmung in ihrem magnetischen Verhalten so wie in ihrer geringen Löslichkeit in verdünnter Salz- oder Salpetersäure; wird aber die äufsere Beschaffenheit dieses Rückstandes von verschiedenen Aërolithen verglichen, so finden sich bedeutende Ab-

weichungen. Die Farbe ist nicht immer die gelbe oder gelblichgrüne; der Rückstand von dem Eisen aus der Misteca ist grün, etwa wie die zarten Blättchen aus dem Eisen von Ocatitlan. Wird die gelbliche Farbe als etwas Charakteristisches für den Schreibersit angesehen, so kann selbst die Verbindung aus dem Braunauer Eisen, welche die angegebene Zusammensetzung haben soll, und worauf die Untersuchung von L. Smith basirt ist, nicht Schreibersit seyn, indem ich in Uebereinstimmung mit Fischer und Duflos, welche dieses Eisen analysirt haben, ihn nicht gelb, sondern grau finde. Die gelbliche Farbe ist indessen die vorherrschende und geht zuweilen bis zum Braun über, wie bei dem von Cosby's Creek. Ausser der Zusammensetzung der Masse scheint auch die Art, wie diese in dem Eisen verbreitet ist, hierauf von Einfluss zu seyn. In dünnen Lamellen, so wie sie in dem Eisen an der Bildung der Widmannstaetten'schen Figuren Antheil zu nehmen scheint, ist sie meist heller, in stärkeren Schuppen vereinigt dagegen bräunlich. Der Rückstand bildet entweder krystallinische Theilchen, blattförmige Massen, die elastisch und fast spaltbar sind (Ocatitlan, Arva) oder Schuppen (Cosby's Creek) oder auch fast pulverige Theile, die ein krystallinisches Gefüge nur schwierig bemerken lassen, (Zacatecas). Das specifische Gewicht des Rückstandes habe ich in einigen Fällen zu bestimmen gesucht, was jedoch mit so geringen Quantitäten Schwierigkeiten darbot, welche die Resultate zu unsicher machen, um einen größeren Werth darauf legen zu können; es scheint immer gegen 7 zu seyn.

Das Verhalten vor dem Löthrobre zeigte nichts Besonderes. Für diese Versuche habe ich den bei anderer Gelegenheit gesammelten Rückstand aus dem Meteoreisen von Cocke vorzugsweise verwendet. Er gab die Reactionen von P, Fe, Ni und schmilzt auf der Kohle zu einer dem Magnete folgenden Kugel.

Das Verhalten gegen Säuren ist angegeben. Verdünnte Salzsäure oder Salpetersäure greifen ihn sehr wenig an,

concentrirte dagegen stärker und Salpetersalzsäure bewirkt die Auflösung ziemlich schnell. Es drängt sich mir nach meinen Erfahrungen die Ansicht auf, daß die Phosphorsäure, welche in der durch Salzsäure dargestellten Eisensolution fast immer vorhanden ist, nur von einer partiellen Zersetzung des Phosphornickeleisens herrührt und mithin die Anwendung von zu concentrirter Salzsäure zur Auflösung des Eisens vermieden werden muß.

Nach den Resultaten der vorstehenden Untersuchungen ist das Verhältniß von P, Ni und Fe des unlöslichen Rückstandes in den verschiedenen Aërolithen:

Cosby's Creek.			Misteca.			Ocatitlan.		
Gef.	Ber.		Gef.	Ber.		Gef.	Ber.	
P 3,33	—	3,23	11,61	—	10,77	3,54	—	3,23
Ni 8,88	—	9,25	29,95	—	30,86	10,14	—	9,25
Fe 87,77	—	87,61	58,36	—	58,37	86,32	—	87,61
100,09	100,09		100,02	100,00		100,00	100,09	
1 : 3 : 30			1 : 3 : 6			1 : 3 : 30		

Cocke County.			Arva.		
Gef.	Ber.		Gef.	Ber.	
P 3,34	—	3,23	6,14	—	5,74
Ni 8,94	—	9,25	15,47	—	16,45
Fe 87,72	—	87,61	78,36	—	77,81
100,00	100,09		99,97	100,00	
1 : 3 : 30			1 : 3 : 15		

Die Verbindung von 1 : 2 : 4 ist demnach keineswegs die allgemein vorkommende, sondern P, Ni und Fe können in sehr verschiedenen Verhältnissen zusammentreten und Massen bilden, die in ihren Haupteigenschaften übereinstimmen. Vielleicht wird Phosphornickeleisen in dem Verhältniß, wie es den Schreibersit bilden soll, $\text{P Ni}_2 \text{Fe}_4$, weniger noch von Salzsäure angegriffen als andere, und darin dürfte der Grund wohl liegen, daß Lawrence Smith bei seinen Untersuchungen mehrerer amerikanischer Aërolithe Phosphorsäure in dem auflöslichen Theile des Eisens nicht wahrgenommen hat.

VI. Ueber die Schmelz- und Siedepunkte der Glieder einzelner Triaden; von P. Kremers.

Im Folgenden findet man eine kurze Zusammenstellung von dem, was über die relativen Temperaturen der Schmelz- und Siedepunkte bei den Gliedern einzelner Triaden bereits beobachtet wurde. Man wird die Angaben, worauf die folgenden Zusammenstellungen fußen, sämtlich entweder in dem Handbuche der Chemie von L. Gmelin, oder in den Lehrbüchern von Berzelius und Mitscherlich, oder in den Jahresberichten von Liebig und Kopp, oder endlich an anderen näher bezeichneten Orten wiederfinden.

Die zunächst folgende Tabelle soll die relative Lage der Schmelzpunkte darstellen. Sowohl hier als auch in der weiter unten folgenden Tabelle der Siedepunkte sind die Glieder der einzelnen Triaden immer in derselben Weise geordnet; sie folgen so aufeinander, wie die Gewichte der Atome zunehmen; die relative Lage der Schmelz- und Siedepunkte ist durch das eingeschobene Zeichen

niedrigerer < höherer Schmelz- und Siedepunkt dargestellt.

Relative Lage der Schmelzpunkte.

Li ¹⁾	>	Na	>	K	(Gmel.)
		NaFl	>	KFl	(Fremy) ²⁾
		NaO, CO ₂	<	KO, CO ₂	(Berz.)
LiCl	<	NaCl			(Berz.)
LiO, SO ₃	<	NaO, SO ₃			(Berz.)
		NaO, NO ₃	<	KO, NO ₃	(Person) ³⁾
		Sr	>	Ba	(Gmel.)
CaO			>	BaO	(Gmel.) (Mitsch.)
CaO, CO ₂			<	BaO, CO ₂	(Mitsch.)
CaO, SO ₃			<	BaO, SO ₃	(Mitsch.)

1) 180° C. Bunsen, Ann. Chem. Pharm. 94, 109.

2) Ann. chim. phys. 47, 46.

3) Jahresb. für 47 und 48.

Mg ¹⁾	>	Zn	und	Cd	
Mg Cl	>> ²⁾	Zn Cl	<	Cd Cl	(Berz.)
Hg	<	Pb	<	Ag	
Hg Cl			>	Ag Cl	(Mitsch.)
		Pb O, SO ₃	>	Ag O, SO ₃	(Berz.)
Cl	<	Br	<	J	
Zn Cl	<	Zn Br			(Berz.)
		P Br ₃	<	P J ₃ ³⁾	
As Cl ₃	<	As Br ₃	<	As J ₃	(Gmel.)
Sb Cl ₃	>	Sb Br ₃			(Mitsch.) (Gmel.)
S Cl	und	S Br	<	S J	(Gmel.)
SO ₂ Cl	<	SO ₂ Br			(Jahresb. 54, S. 308)
P Cl ₃ O ₂	<	P Br ₃ O ₂			(Jahresb. 55, S. 301)
		C ₂ H Br ₃	<	C ₂ H J ₃	(Gmel.)
C ₂ N Cl	<	C ₂ N Br	<	C ₂ N J	(Gmel.)
		C ₄ H ₄ Br ₂	<	C ₄ H ₄ J ₂	(Gmel.)
C ₁₄ H ₅ O ₂ Cl	<	C ₁₄ H ₅ O ₂ Br	und	C ₁₄ H ₅ O ₂ J	(Gmel.)
C ₁₆ H ₉ Cl ₂	<	C ₁₆ H ₉ Br ₂			(Gmel.)
Na Cl			>	Na J	(Berz.)
Sr Cl			>	Sr J	(Berz.)
S	<	Se ⁴⁾	<	Te	(Mitsch.)
SO ₂	<	Se O ₂	<	Te O ₂	
SO ₃			<	Te O ₃	
S Cl			<	Te Cl	(Berz.)
S Br			<	Te Br	(Berz.)
S Br ₂			<	Te Br ₂	(Berz.)
P	<	As	<	Sb	
		As O ₃	<	Sb O ₃	(Mitsch.)
		As O ₅	<	Sb O ₅	(Gmel.)
PS ₃	<	As S ₂			(Gmel.)
PS ₃	<	As S ₃			(Gmel.)
Pb O, PO ₃			<	Pb O, Sb O ₅	(Berz.)
P Cl ₅			>	Sb Cl ₅	(Gmel.)
		Va Cl ₃	<	VVo Cl ₃	(Berz.)

1) Mäßige Rothglühhitze. Bunsen, Jahresb. 1852.

2) Bezieht sich auf beide nachfolgenden Atome.

3) P J₃ = 55°. Corenwinder, Jahresb. 1850.

4) Se krystallisirt = 217°. Hittorf, Jahresb. 1851.

S	<<	Cr	>	Se	(Gmel.)
SO ₃	<	CrO ₃			
SCl	<	CrCl			(Berz.)

Um nun etwas näher auf die einzelnen Triaden der vorstehenden Tabelle einzugehen, so verhält sich die Triade Na, um mich in Folge eines kürzeren Ausdruckes zu bedienen, negativ, d. h. das leichteste Atom hat den höchsten und das schwerste Atom den niedrigsten Schmelzpunkt. Ebenso verhält sich auch, den vorliegenden Beobachtungen zufolge, die jener so ähnliche Triade Sr. Wenn zu den Gliedern der Triade Sr das Atom O hinzutritt, so wird dadurch ihr Verhalten noch nicht geändert, wohl aber, wenn überdies noch ein anderer Atomencomplex hinzutritt, wie etwa CO₂ oder SO₃. Ob ein Atom O, zu den Gliedern der Triade Na hinzutretend, ebenfalls nicht das ursprüngliche Verhalten ändert, ist noch nicht entschieden; wenn außer diesem Atom noch einer der beiden Atomencomplexe CO₂ und SO₃ hinzutritt, so wird auch hier das Verhalten geändert, wie es bei der Triade Sr der Fall war. Das einzige der vorgenannten Atome, dessen Eintritt das Verhalten der Triade Na nicht ändert, ist auch wieder eines der leichtern, nämlich Fl. In einer andern Triade, nämlich Zn, scheint dagegen nicht einmal das Atom Cl eine Aenderung des Verhaltens zu bewirken.

Die Triade Br verhält sich positiv; sie bleibt es in Verbindung mit einer Reihe der verschiedenartigsten Atomencomplexe; sie wird dagegen negativ in Verbindung mit dem Atom Na und merkwürdiger Weise auch wieder in Verbindung mit dem homologen Atom Sr. Wird die Triade As mit der Triade Br₃ combinirt, so erhält man die Nonade AsBr₃, welche, soweit die Versuche reichen, nach allen Richtungen hin positiv ist.

Nur wenige der vorstehenden Triaden sind in soweit untersucht, daß sie darüber Aufschluß geben können, ob die Modification des mittleren Schmelzpunktes positiv oder negativ ist, ob der mittlere Schmelzpunkt zwischen den beiden andern liegt, oder ob die Modification desselben so

bedeutend ist, daß er jene Gränzen überschreitet. In vier Fällen (Na, Pb, ZnCl und Se) ist die Modification positiv, in zweien (As und Cr) ist sie negativ. In einem der letztern (Cr) und wahrscheinlich auch in einem der ersteren Fälle (ZnCl) ist die Modification so bedeutend, daß der mittlere Schmelzpunkt die durch die beiden andern gegebenen Gränzen überschreitet. Da indeß die vorstehende Tabelle neben diesen beiden Fällen sieben andere aufweisen kann, in welchen der mittlere Schmelzpunkt immer zwischen denen der beiden Endglieder liegt, so wird man, aller Wahrscheinlichkeit nach, nur selten einen falschen Schluß ziehen, wenn man Letzteres als Regel annimmt und demgemäß Triaden bei bloß zwei bekannten Gliedern als positiv oder negativ bezeichnet. Vorstehende Bemerkung glaubte ich hier anführen zu müssen, um die obige Eintheilung der Triaden in positive und negative nicht allzu sehr als willkürlich erscheinen zu lassen.

Relative Lage der Siedepunkte.

		Na	<	K*	(Mitsch.)
		NaO, aq	>	KO, aq	(Gmel.)
Li Cl	<	Na Cl	>	K Cl *	(Berz. Gmel.)
		Na J	>	K J	(Berz.)
Hg	<	Pb	<	Ag *	
Hg Cl	<	Pb Cl			(Mitsch.)
		Zn	>	Cd	(Gmel.)
S	<	Se	<	Te *	(Gmel.)
SO ₂	<	SeO ₂	<	TeO ₂ *	(Gmel.)
SO ₃			<	TeO ₃ *	(Gmel.)
SCl			<	Te Cl *	(Gmel.)
C ₄ H ₆ S ₂	<	C ₄ H ₆ Se ₂			(Gmel.)
P	<	As	<	Sb *	(Gmel.)
		AsO ₃	<	SbO ₃ *	(Gmel.)

Cl	<	Br	<	J *	
P Cl ₃					
\wedge As Cl ₃	<	As Br ₃ *			(Gmel.)
\wedge Sb Cl ₃ *	<	Sb Br ₃ **			(Gmel. Mitsch.)
P Cl ₅	<	P Br ₅			(Gmel.)
C ₂ H ₃ Cl	<	C ₂ H ₃ Br	<	C ₂ H ₃ J	(Gmel.)
C ₂ HCl ₃	<	C ₂ HBr ₃			(Gmel.)
C ₂ NCl	<	C ₂ NBr	<	C ₂ NJ *	(Gmel.)
C ₄ H ₅ Cl			<	C ₄ H ₅ J	(Gmel.)
C ₄ H ₃ Cl	<	C ₄ H ₃ Br	<	C ₄ H ₃ J	(Gmel.)
C ₄ HO ₂ Cl ₃	<	C ₄ HO ₂ Br ₃			(Gmel.)
C ₄ AsH ₆ Cl			<	C ₄ AsH ₆ J	(Gmel.)
C ₁₀ H ₁₁ Cl			<	C ₁₀ H ₁₁ J	(Gmel.)
C ₄ H ₄ Cl ₂	<<	C ₄ H ₄ Br ₂	>	C ₄ H ₄ J ₂ *	(Gmel.)
Na Cl			>	Na J *	(Bera.)
Mo O ₃			<	W O ₃	(Rose, anal. Chem.)
S	<<	Cr	>	Se *	
SO ₃	<	Cr O ₃ *			

Die vorstehende Tabelle ist, soweit wenigstens der Vergleich durchführbar, der ersteren überaus ähnlich. Sie enthält 19 (durch * bezeichnete) Triaden, welche auch in jener angeführt sind. Unter diesen sind nur zwei (Na und C₄H₄Br₂), bei denen die Aufeinanderfolge der Schmelzpunkte eine andere ist, als die der Siedepunkte. Dieser Umstand deutet darauf hin, dafs in vielen Fällen das Temperaturintervall, welches den Schmelz- und Siedepunkt von einander trennt, bei den Gliedern einer Triade mit dem wachsenden Gewichte zunehmen kann und dafs, falls in einzelnen Fällen eine Abnahme beobachtet werden sollte, diese jedenfalls nur gering ist. Es liegen bisher zu wenig Zahlenwerthe vor, als dafs dieser Punkt einigermaßen ausführlich erörtert werden könnte. Die wenigen Triaden, welche hier angeführt werden können, sind hiernächst zusammengestellt. Die erste Linie enthält jedesmal die Temperatur der Schmelzpunkte und die zweite die der Siedepunkte; darunter sind die Differenzen angeführt.

Cl	Br	J	S	Se	Te
	— 19	107	110	217	400
	45	187	440	700	starke Rothgl.
	64	80	330	483	<
Hg	Pb	Ag	SbCl ₃	SbBr ₃	SbJ ₃
— 40	325		100	94 ¹⁾	
360	VVeifsgl.		180	270	
400	<		80	176	
Li	Na	K	HgCl	PbCl	AgCl
	90	58	265		260
	<		295		nicht flüchtig
	<		30	<	

Den vorgenannten lassen sich ferner noch beizählen solche Triaden, bei denen das leichteste Glied keinen flüssigen Zustand zeigt, wohl aber das zweite oder dritte Glied; wie z. B. PCl₃ und PBr₃ oder PCl₃ und SbCl₃ und wahrscheinlich auch die Triade AsO₃. Vielleicht gehört hierhin auch die Triade C₂NBr, da, nach den vorliegenden Angaben, der flüssige Zustand des Atoms C₂NCl nicht einmal drei Grade umfaßt.

Es mögen nun auch noch alle die Fälle angeführt werden, wo die Distanzen der Schmelz- und Siedepunkte nicht mehr so regelmäfsig zunehmen, wie es bei den vorstehenden Fällen beobachtet wurde.

In den beiden Triaden

PBr ₃	AsBr ₃	SbBr ₃	und	C ₄ H ₄ Cl ₂	C ₄ H ₄ Br ₂	C ₄ H ₄ J ₂
	22	94			7	71
	220	270			129	80
	198	176			122	9

ist die Distanz bei den Mittelgliedern gröfser als bei den Endgliedern; bei zwei andern Triaden dagegen, nämlich bei As und SeO₂, ist sie bei den Mittelgliedern Null oder sogar Minus, also kleiner als bei den Endgliedern. Die beiden Endglieder zeigen bei der Triade As wieder die obige regelmäfsige Zunahme und ist bei einer so geringen Distanz, wie sie das Atom SO₂ zeigt, ein Gleiches auch

1) VVird wohl etwas über 100 liegen.

wohl für die Endglieder der Triade SeO_2 wahrscheinlich. Die vorliegenden Zahlenwerthe sind folgende:

P	As	Sb	SO_2	SeO_2	TeO_2
43		425	— 79		
290		<u>VVeifsgl.</u>	— 10		
247	<		69		

So lange es blofs die Mittelglieder sind, welche der angeführten Regelmässigkeit nicht entsprechen, können die Triaden immer noch den erstgenannten beigezählt werden; es ist alsdann lediglich wieder die Gröfse der Modification, welche die Bildung der Mittelglieder begleitet und mehr oder weniger bedeutende Abweichungen von dem arithmetischen Mittel zur Folge hat. Unregelmässig sind nur die Fälle zu nennen, wo die Distanz bei dem leichtesten Gliede gröfser ist, als bei dem schwersten. Fälle dieser Art scheinen selten zu seyn; mir ist wenigstens bisher noch keiner bekannt geworden. Den Fall SO_2 , CrO_2 , SeO_2 glaube ich nämlich hier nicht anführen zu können, weniger weil das Mittelglied noch hypothetisch ist, als vielmehr, weil es sehr wahrscheinlich ist, dafs das Atom Cr nicht als Mittelglied der Atome S und Se anzusehen ist, sondern dafs es vielmehr ein Glied einer der Triade S, Se, Te conjugirten Triade ist.

Es wird hierdurch das Atom Cr, welches, namentlich in seinen Verbindungen, so unverkennbare Aehnlichkeiten mit dem Atom S hat¹⁾, keineswegs von letzterem losgerissen. Ist es das erste Glied dieser Triade, so kann es mit dem Atom S wieder ebenso verglichen werden, wie S mit Se verglichen wird. Das Atom Cr steht alsdann zu dem Atom S in demselben Verhältnifs, in welchem etwa das Atom Ca zu dem Atom Li steht. Für diese Annahme spricht auch ein merkwürdiges Verhältnifs

1) VVa ich früher (Bd. 99, S. 25) noch nicht angeführt habe, mag hier kurz erwähnt werden, dafs nämlich CaO , CrO_3 nach Mitscherlich sein Löslichkeitsmaximum bei ungefähr 55° hat, wogegen das leichtere Atom CaO , SO_3 es wieder bei einer niedrigeren Temperatur (35°) zeigt.

der Atomvolume, welches hier angeführt zu werden verdient.

Die Atomvolume der beiden conjugirten Triaden Na und Sr stehen nämlich in dem Verhältniß, daß das Atomvolum der ersteren größer ist als das der letzteren, mit anderen Worten, daß das Atomvolum eines jeden Gliedes der ersteren größer ist als das entsprechende der letzteren. Es zeigen hier die homologen Glieder bei größerem Gewicht ein kleineres Volum. Das Atom Cr hat auch ein weit kleineres Volum als das Atom S und ist zugleich auch wieder von beiden das schwerere.

Die veränderte Stellung, welche dem Vorangehenden zufolge das Atom Cr einnehmen muß, wird um so mehr gerechtfertigt erscheinen; je häufiger conjugirte Triaden auftreten. Es mag daher hier das Atom Fl hervorgehoben werden, welches ohne allen Zweifel auch einer der Triade Br conjugirten Triade angehört; es mögen ferner die beiden Atome N und O erwähnt werden, von denen ersteres einer der Triade As und letzteres einer der Triade Se conjugirten Triade angehören kann.

Sollen nun aber solcher conjugirter Triaden immer nur zwei, oder sollen nicht vielmehr deren immer drei seyn, damit, wie drei Atome eine Triade, so auch drei conjugirte Triaden eine höhere Triade bilden u. s. w.

Die beiden conjugirten Triaden Na und Sr sind bisher am ausführlichsten untersucht und wird sich daher, wenn es überhaupt möglich ist, wohl auch am ehesten für diese beiden eine dritte conjugirte Triade finden.

Das Atom Mg hat bisher immer neben den alkalischen Erden gestanden; es hat ferner den Uebergang von diesen zu den Alkalien vermittelt; es liegt daher wohl nahe, einmal zuzusehen, ob vielleicht die Triade, zu der das Atom Mg gehört, die gesuchte sey.

Dem ersten Erforderniß entspricht diese Triade; die Atomgewichte ihrer Glieder liegen nämlich ziemlich in der Mitte zwischen denen der homologen Glieder der beiden conjugirten Triaden, wie dieß das nachfolgende Schema ausweist.

Li	Na - 0,007	K
Mg + 0,094	Zn + 0,024 + 0,041	Cd + 0,040 -
Ca	Sr + 0,010	Ba

In diesem Schema bezeichnen die in horizontaler Linie befindlichen Zahlen die Modification des mittleren Atomgewichts, wie sie sich für die conjugirten Atome, die in verticaler Linie befindlichen Zahlen dagegen die Modification des mittleren Atomgewichts, wie sie sich für die homologen Atome der conjugirten Triaden berechnet. Die Gröfse $+ 0,024$ ist demnach die Modification des mittleren Atomgewichts, wie sie sich für die conjugirten Triaden Na und Sr berechnet.

Die Atomvolumina der mittleren Triade Zn sind durchgängig kleiner als die der homologen Atome der beiden andern.

In Anbetracht der Schmelzpunkte verhalten sich, soweit wenigstens die bisherigen Beobachtungen reichen, alle drei Triaden negativ und zwar so, daß die Schmelzpunkte der mittleren Triade Zn zwischen denen der homologen Glieder der beiden andern Triaden liegen.

Die conjugirten Triaden, denen das Atom Cr angehört, sind vielleicht die im folgenden Schema angeführten.

S	Se + 0,017	Te
Cr + 0,139		
Mo	Va + 0,006	Wo

Wie in dem ersten Schema, so hat auch hier die leichteste Triade Se das grössere, und die schwerste Triade Va das kleinere Volum, und das Volum des der mittleren Triade angehörigen Atoms Cr ist auch wieder, gleich wie dort, kleiner als das eines jeden der homologen Glieder. Wie dort, so sind auch hier wieder die Schmelzpunkte der leichtesten Triade niedriger als die der homologen Glieder der schwersten Triade. Ob, wie dort, so auch hier der Schmelzpunkt des Atoms Cr zwischen denen seiner homologen Glieder liegt, läßt sich aus den vorliegenden Angaben noch nicht entnehmen.

VII. Ueber die Atomgewichte der einfachen Körper; von *Heinr. Rose.*

Als Berzelius aus einer langen Reihe von Versuchen, von denen die meisten von ihm selbst angestellt worden waren, die Atomgewichte der einfachen Körper berechnete, verfuhr er dabei mit der höchsten Umsicht und berücksichtigte alle Umstände mit der grössten Aufmerksamkeit. Von welchem bewunderungswürdigen feinen Tacte er dabei geleitet wurde, ergibt sich daraus, daß als später Dulong und Petit das Gesetz aufstellten, daß die specifische Wärme der einfachen Körper, namentlich der Metalle, in einem umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Atomgewichte stehe, die Atomgewichte von Berzelius dadurch keine Veränderung zu erleiden brauchten. Von allen von ihnen untersuchten Metallen konnte nur das Atomgewicht des Silbers mit diesem Gesetze bloß dann in Uebereinstimmung gebracht werden, wenn es um die Hälfte verringert wurde. — Noch mehr aber wurden die Atomgewichte, wie sie Berzelius aufgestellt hatte, durch Mitscherlich's Entdeckung der Isomorphie bestätigt, durch welche ein vortreffliches Mit-

tel sich darbot, die Verbindungen von einer gleichen atomistischen Zusammensetzung sicherer zu erkennen. Aber auch durch diese wurde Berzelius nicht genöthigt, irgend eine Veränderung vorzunehmen.

Berzelius hatte die Atomgewichte besonders nach den analogen Eigenschaften der Oxyde festgestellt, und es entsprang daraus der grofse Vortheil, dafs die Oxyde, Chloride, Sulfurete u. s. w. der verschiedenen einfachen Körper, welche in ihrem Verhalten sich ähneln, auch durch ihre atomistische Zusammensetzung in eine Gruppe vereinigt wurden. Da in den Erfahrungswissenschaften, und namentlich in der Chemie, die Analogie oft der sicherste Leitfaden bei den schwierigsten Untersuchungen ist, so ist es von grofser Wichtigkeit, bei jeder theoretischen Aufstellung ohne dringende Ursachen nicht gegen sie zu verstossen. Man befördert sonst mehr oder weniger einen chaotischen Zustand, der besonders in der Chemie bei der grofsen Menge der täglich neu entdeckten Thatsachen von verderblichem Einflusse ist.

Nachdem die Atomgewichte von Berzelius eine fast allgemeine Anerkennung gefunden hatten, fing zuerst L. Gmelin an, bei der Ausarbeitung der vierten Auflage seines vortrefflichen Handbuchs der Chemie mehrere derselben zu ändern. Da vom Wasserstoff und vom Stickstoff so wie auch vom Chlor, Brom und Jod keine Verbindungen bekannt sind, in denen sich diese einfachen Körper nach einfachen Atomverhältnissen verbinden, und von den Grundsätzen ausgehend, dafs sich die Atome der einfachen Körper nach möglichst einfachen Zahlenverhältnissen vereinigen müfsten, und dafs man keine kleinere Atomgewichte anzunehmen habe als die, welche in den Verbindungen wirklich vorkommen, verdoppelte er die Atomgewichte jener genannten einfachen Stoffe. Er ging indessen noch weiter, und veränderte auf gleiche Weise die Atomgewichte des Phosphors, des Arseniks, des Antimons und des Wismuths.

Diese Veränderungen wurden mit Beifall aufgenommen, nicht nur in Deutschland, sondern auch im Auslande. Es

war besonders die jüngere Generation der Chemiker, welche die Atomgewichte jener Körper, wie sie Berzelius aufgestellt hatte, ohne Kritik verwarf und die Zahlen von L. Gmelin annahm. Einige gingen sogar in der Nichtachtung jeder Analogie so weit, selbst das Atomgewicht des Aluminiums zu verändern und zu verdoppeln. Nur wenige Chemiker, besonders aus der älteren Generation, ließen sich durch das fast allgemeine Beispiel nicht mit fortreißen und behielten die alten Atomgewichte bei. Dadurch aber, daß verschiedene Chemiker verschiedene Atomgewichte annehmen, entsteht für Anfänger Verwirrung, die das Studium der Wissenschaft erschwert.

Es mag daher nicht unzweckmäßig seyn, die Veränderungen, welche L. Gmelin mit den Atomgewichten von Berzelius vorgenommen hat, einer näheren Prüfung zu unterwerfen.

Gegen die Verdoppelung der Atomgewichte des Wasserstoffs, des Stickstoffs, des Chlors, des Broms und des Jods läßt sich dem ersten Anscheine nach wenig einwenden, und sie wären vielleicht allgemeiner angenommen, wenn L. Gmelin hierbei stehen geblieben wäre. Denn in der That scheinen diese einfachen Körper sich nicht in einfachen Atomen mit andern zu verbinden. Wir werden indessen weiter unten sehen, zu welchen Widersprüchen diese Ansicht führen muß. Hier will ich nur bemerken, daß schon durch die Isomorphie des überchlorsauren Kalis mit dem übermangansauren Kali, welche Mitscherlich nachgewiesen hat, es sehr wahrscheinlich wird, daß in der Ueberchlorsäure ein Doppelatom und nicht ein einfaches anzunehmen ist. Denn in der Uebermangansäure ist ohne Widerrede ein Doppelatom von Mangan enthalten. Wenn nun auch nicht immer eine gleiche Krystallform eine analoge Zusammensetzung bedingt, und Substanzen von einer gleichen und ähnlichen Form in manchen Fällen sehr ungleich zusammengesetzt seyn können, so sind doch unstreitig solche Salze von analoger chemischer Constitution, die bei gleicher Form in allen Verhältnissen sich ersetzen und

zusammenkrystallisiren können. Diefs hat aber Wöhler von dem überchlorsauren und dem übermangansauren Kali nachgewiesen.

Dafs aber L. Gmelin für Phosphor, Arsenik, Antimon und Wismuth keine einfachen Atomgewichte angenommen und die welche Berzelius für dieselben gegeben hat, verdoppelte, hätte billig gleich anfangs gröfseren Widerspruch erfahren sollen. Durch diese Annahme wird die Analogie, welche hinsichtlich der Verbindungen dieser einfachen Körper, namentlich mit Sauerstoff, mit anderen ihnen ähnlichen Oxyden stattfindet, völlig vernichtet, so dafs man schon aus diesem Grunde die Ansichten von Gmelin zu verwerfen hat.

Die saure und die basische Natur der Oxyde von einfachen Körpern ist, wie ich mich schon früher zu zeigen bemühte¹⁾, wohl hauptsächlich auf zwei Ursachen zurückzuführen.

Sie rührt her theils von der chemischen Natur des einfachen Stoffes selbst, der, mit Sauerstoff verbunden, im Oxyde enthalten ist, theils aber von der Zahl der Sauerstoffatome im Oxyde.

Die Ursach der verschiedenen chemischen Natur der einfachen Körper kennen wir nicht. Berzelius nahm bekanntlich an, dafs sie von der vorwaltenden Menge der einen oder der anderen Elektricität abhängig sey, und gründete hierauf das elektrochemische System. Wie sehr die chemische Natur der einfachen Stoffe maafsgebend dafür ist, dafs die Oxyde derselben saure oder basische Eigenschaften besitzen, geht daraus hervor, dafs keiner der nicht metallischen einfachen Körper, auch mit der geringsten Menge von Sauerstoffatomen verbunden, ein Oxyd hervorbringt, dem man mit Sicherheit stark basische Eigenschaften zuschreiben kann.

Aber aufser der chemischen Natur der einfachen Stoffe ist es die Zahl der Sauerstoffatome, von welcher die saure und die basische Natur der Oxyde abhängig ist.

Wir können es als ein allgemeines durch keine Aus-

1) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 132.

Poggendorff's Annal. Bd. C.

nahmen eingeschränktes Gesetz ansehen, daß wenn ein einfacher Körper, ein Metall, Sauerstoff in verschiedenen Verhältnissen aufnimmt, und mehrere basische Oxyde bildet, dasjenige von diesen Oxyden die stärkste Base ist, welches die geringste Zahl von Sauerstoffatomen enthält. In dem Maasse, daß diese sich vermehren, vermindern sich die basischen Eigenschaften des Oxyds, und dasselbe kann sich durch fernere Aufnahme von Sauerstoff erst in eine schwache Base, dann in eine schwache Säure und endlich in eine starke Säure verwandeln.

Ebenso vermindern sich die stark sauren Eigenschaften der Säuren, wenn sie Sauerstoff verlieren; sie werden schwächere Säuren, und verwandeln sich dann erst in schwache und endlich in starke Basen, wie dieß besonders bei den verschiedenen Oxydationsstufen des Mangans, des Eisens und des Chroms nachgewiesen werden kann. Nur bei einem der nicht metallischen einfachen Stoffe, bei der Kohle, ist das höchste Oxyd eine schwächere Säure, als mehrere Säuren des Kohlenstoffs, die weniger Sauerstoff als die Kohlensäure enthalten. Es ist dieß jedoch die einzige Ausnahme von einem sonst ganz allgemein geltenden Gesetze. Man hat daher auch oft versucht, die Zusammensetzung jener Säuren auf eine andere Weise zu deuten.

Nach Berzelius lassen sich nun die verschiedenen Säuren und die basischen Oxyde der einfachen Stoffe nach ihrer atomistischen Zusammensetzung in Gruppen bringen, deren Glieder in ihren chemischen Eigenschaften mehr oder weniger sich ähneln, und welche vielleicht vorzüglich durch die chemische Natur der in ihnen enthaltenen einfachen Stoffe verschieden sind. Es ist von einem großen Einfluß für das Studium der Chemie, und es befördert die Uebersicht ungemein, wenn man sieht, wie die analoge chemische Zusammensetzung auch die Ursach der analogen Eigenschaften der Verbindungen ist.

Diese Analogie wird aber durch die Annahme der Gmelin'schen Atomgewichte vieler einfacher Körper ganz vernichtet, und welche Disharmonie dadurch hervorgebracht

wird, will ich hier jetzt an den Oxydationsstufen des Arseniks, des Antimons und des Wismuths erörtern. Ich werde für jetzt den Phosphor von diesen einfachen Stoffen trennen, der als nicht metallischer Körper mit Sauerstoff in jeglichem Verhältnisse verbunden, nur Säuren bildet.

Jene Metalle gehören zu den sogenannten elektronegativen und bilden daher in ihren höchsten Oxydationsstufen Säuren. In ihren niedrigen Oxydationsstufen zeigen ihre Oxyde aber nur schwach saure Eigenschaften und können auch basisch wirken.

Was die niedrigsten Oxydationsstufen dieser Metalle betrifft, so sind sie nur wenig bekannt. Die Suboxyde des Arseniks und des Antimons scheinen aber zu existiren und die wichtigste Eigenschaft derselben ist die, sehr leicht in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zu zerfallen. Nach einigen Versuchen von v. Bonnsdorff nehmen 100 Theile Arsenik 11 Theile Sauerstoff auf, um das Suboxyd zu bilden ¹⁾, das ist ein Atom auf ein Doppelatom des Metalls. Das Suboxyd hat also eine gleiche atomistische Zusammensetzung mit dem Kupferoxydul, dem Quecksilberoxydul und dem Bleisuboxyd, die ebenfalls die Eigenschaft besitzen, leicht in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zu zerfallen. Wenn solche Oxyde ein solches Verhalten gegen alle Reagentien zeigen, so wird man verhindert, die stark oder schwach basischen Eigenschaften derselben zu erkennen, worauf ich weiter unten noch ausführlicher zurückkommen werde. — Nach Gmelin aber ist die atomistische Zusammensetzung dieser Suboxyde AsO und SbO und sie kommen dadurch in eine Abtheilung von Metalloxyden, die in ihrem Verhalten gegen andere Körper weit beständiger sind, sich leicht mit Säuren zu Salzen vereinigen, und von denen nur sehr wenige unter gewissen Verhältnissen in Metall und in eine höhere Oxydationsstufe zerfallen.

Von den höheren Oxydationsstufen dieser Metalle, in welchem 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, ist die arse-

1) Pogg. Ann. Bd. 41, S. 300.

nichte Säure eine sehr schwache Säure; sie tritt sogar in einigen Doppelverbindungen als Base auf, namentlich gegen einige organische Säuren, wie gegen Weinsteinsäure und gegen Traubensäure. Weit schwächer als Säure ist die antimonichte Säure, welche, da sie in den meisten Fällen als Base auftritt, häufiger und mit Recht Antimonoxyd genannt wird. Aber sie ist immer nur eine sehr schwache Base und bildet wie die schwachen Basen im Allgemeinen vorzüglich nur mit den Salzen starker Basen Doppelsalze, die zum Theil ausgezeichnet krystallisiren, wie z. B. der bekannte Brechweinstein. Fast gar nicht den Charakter einer Säure zeigt das Wismuthoxyd, das als Base sich sogar mit sehr schwachen Säuren wie z. B. mit Kohlensäure verbinden kann.

Durch ihre atomistische Zusammensetzung kommen diese Oxydationsstufen nach Berzelius in eine Gruppe mit anderen Metalloxyden, welche als schwache Basen auch bisweilen die Rolle einer schwachen Säure übernehmen können. Aber durch die mehr elektronegative Natur ihrer Metalle haben jene Oxyde im Ganzen noch ausgesprochener den Charakter einer schwachen Säure als den einer schwachen Base.

Indessen nach L. Gmelin müssen diese Oxyde ihrer atomistischen Zusammensetzung nach mit solchen in eine Gruppe zusammengebracht werden, zu welcher die stärksten Säuren gehören, die wir kennen. Und wenn wir sie auch nicht mit der Schwefelsäure und der Selensäure vergleichen wollen, die als Oxyde nicht metallischer Elemente einen unbedingt stärkeren Charakter als Säuren besitzen als die analog zusammengesetzten Oxydationsstufen der Metalle, so stehen sie der Chromsäure und anderen metallischen Säuren an Stärke der sauren Eigenschaften so nach, daß es höchst widernatürlich erscheinen muß, sie zu einer Gruppe zu vereinigen. Die stark sauren Eigenschaften einiger der metallischen Säuren, welche mit der Schwefelsäure eine analoge Zusammensetzung theilen, wie Mangansäure und besonders wie Eisensäure, können nur aus dem Grunde weniger deutlich erkannt werden, weil sie sehr

leicht zersetzbar sind, eine Eigenschaft, welche mit der als starke Säure aufzutreten nichts gemein zu haben scheint.

Man kann freilich einwenden, daß nach Berzelius Säuren, welche wenigstens auf nassem Wege zu den allerschwächsten gehören, Borsäure und Kieselsäure, eine der Schwefelsäure analoge Zusammensetzung haben. Aber hinsichtlich des Atomgewichts des Bors und des Kiesels sind wir noch im Ungewissen und die atomistische Zusammensetzung ihrer Verbindungen ist uns daher noch nicht sicher bekannt.

Durch die Vergleichung der Oxydationsstufen des Arseniks, des Antimons und des Wismuths, welche 3 Atome Sauerstoff enthalten, mit den höchsten Oxydationsstufen des Schwefels, des Selens, des Chroms und anderer Metalle, wird es auch klar, daß wir die schwachen Säuren, welche die nicht metallischen Elemente Stickstoff und Chlor mit 3 Atomen Sauerstoff bilden, eben so wenig mit der Schwefelsäure und den ihr analogen Säuren zu eine Gruppe vereinigen dürfen, wie es nach Gmelin geschehen muß. Denn namentlich ist die salpetrische Säure eine so schwache Säure, daß sie aus ihren Verbindungen mit Basen durch andere Säuren, welche nicht zu den starken zu gehören brauchen, ausgetrieben wird. Auch bildet sie eine bekannte Verbindung mit Schwefelsäure, welche bei der Bereitung des englischen Vitriolöls eine wichtige Rolle spielt, in welcher sie als Base gegen die Schwefelsäure betrachtet werden muß. — Faßt man diese Gründe mit den schon oben angeführten zusammen, so sieht man ein, daß man die gegründetste Ursach hat, einfache Atome vom Stickstoff, vom Chlor, vom Brom und vom Jod anzunehmen, und daß man die Analogie tief verletzt, wenn man diese Atome verdoppelt.

Der Hauptgrund, welcher L. Gmelin zu den Veränderungen in den Atomgewichten veranlaßte, war, wie ich schon oben angeführt, der, daß man keine kleinere annehmen müsse, als in den Verbindungen wirklich vorkommen. Die ihm folgenden Chemiker müssen aber noth-

wendig in Verlegenheit gerathen, wenn nun wirklich Verbindungen entdeckt werden, in welchen man ungezwungen ein einfaches Atomgewicht der oft genannten einfachen Körper annehmen kann. Dieser Fall ist nun auch in der That eingetreten.

Schon Gmelin hätte ihn voraussehen können. Seit der längsten Zeit kennt man eine Schwefelungsstufe des Arsensiks, das Realgar, welche nur $\frac{2}{3}$ tel so viel Schwefel enthält, wie das Auripigment, welches der arsenichten Säure entspricht. Dadurch war aber die Wahrscheinlichkeit gegeben, daß ein dieser Schwefelverbindung analoges Oxyd existiren könne.

Weder beim Arsenik noch auch beim Antimon ist zwar ein solches Oxyd entdeckt worden, wohl aber beim Wismuth. Es ist Schneider durch mühsame Versuche gelungen, ein Oxydul dieses Metalls darzustellen, in welchem ein einfaches Atom desselben mit einem Atom Sauerstoff verbunden ist ¹⁾. Dieses Oxydul ist eine salzfähige Base, die aber noch nicht mit sehr starken Säuren verbunden worden ist, da es durch diese in Metall und in Oxyd zerfällt. Es kann aber beim Ausschluss von Sauerstoff geglüht werden, ohne sich zu zersetzen.

Es gehört also dieses Oxyd zu der grossen Reihe der basischen Oxyde, welche aus einem Atom Metall und aus einem Atom Sauerstoff bestehen. Die meiste Aehnlichkeit hat es mit dem Zinnoxidul. Beide Oxyde gehören zu den schwächeren Basen der Gruppe RO, was von der elektronegativen Natur ihrer Metalle herrührt; auch ist das Wismuthoxydul bis jetzt nur mit Zinnsäure und mit Weinsäure verbunden worden. Beide Oxyde, das Wismuthoxydul und das Zinnoxidul, sind die einzigen ihrer Gruppe, welche unter gewissen Umständen in Metall und in ein höheres Oxyd zerfallen. Das Wismuthoxydul wird durch starke Säuren auf diese Weise zersetzt; das Zinnoxidul aber nur durch überschüssige Kalihydratlösung. Sie ähneln in dieser Hinsicht dem Kupferoxydul und dem Quecksilber-

1) Pogg. Ann. Bd. 88, S. 45.

oxydul, welche aber zu einer andern Gruppe von Oxyden gehören, zu der der Oxyde $2R + O$, von denen ersteres, das Kupferoxydul, durch Säuren, letzteres, das Quecksilberoxydul, durch Basen ähnliche Zersetzungen erleiden.

Die Anhänger der Atomgewichte von Gmelin müssen dieser Oxydationsstufe die Zusammensetzung BiO^2 geben. Dadurch aber wird dieselbe in eine Gruppe mit dem Braunstein, dem braunen Bleioxyd, der Zinnsäure und der Titansäure gesetzt.

Es läßt sich aber kaum ein größerer Verstofs gegen alle Regeln der Analogie denken, als dieser. Die genannten Oxyde sind entweder Säuren in fast allen Fällen, oder sie können den Charakter als Säuren aufzutreten nur deshalb nicht immer zeigen, da sie einen Theil ihres Sauerstoffs nur lose gebunden enthalten, und denselben bei mannigfaltigen Gelegenheiten verlieren. — Mit der Zinnsäure bildet das Wismuthoxydul eine salzartige Verbindung, die Schneider beschrieben hat, in welcher letzteres die Base ist, die nach der Gmelin'schen Ansicht dieselbe atomistische Zusammensetzung mit der mit ihr verbundenen Säure haben müßte.

Dadurch, dafs einige Chemiker dem Wismuthoxydul die Bezeichnung BiO , andere die BiO^2 geben, müssen Verwirrungen entstehen, die vielleicht nur dadurch vermieden werden, dafs, so lange die Beibehaltung der Gmelin'schen Atomgewichte noch dauert, die Anhänger der alten Atomgewichte sich entschliessen müssen, den Wismuthoxydul einstweilen die Bezeichnung BiO^2 zu geben.

L. Gmelin ist bei der Veränderung der Atomgewichte bei den genannten einfachen Körpern stehen geblieben. Dafs andere Chemiker aber selbst das Atomgewicht des Aluminiums in seinem Sinne verändert haben, habe ich schon oben erwähnt. Wenige Oxyde indessen zeigen so viele Aehnlichkeiten in ihren Verbindungen wie die Thonerde und das Eisenoxyd, welche als vollkommen isomorph sich in allen Verhältnissen ersetzen können. Mit einem ähnlichen Rechte wie das Atomgewicht des Aluminiums

hätte auch das des Eisens und der ihm ähnlichen Metalle verdoppelt werden können, zumal da es gar nicht unwahrscheinlich ist, daß vom Aluminium eine niedrigere Oxydationsstufe oder eine niedrigere Chlorverbindung existirt.

Wenn man nun einmal die Analogie nicht als Leiterin bei der Annahme der Atomgewichte anerkennen will, und der Thonerde eine analoge atomistische Zusammensetzung wie der Chromsäure geben kann, und nicht wie dem Chromoxyde, mit welchem sie isomorph ist, so viel Eigenschaften gemein hat, und mit dem sie ein ähnliches Atomvolum theilt, so wäre es consequenter gewesen, man wäre zu der Annahme von Dalton zurückgegangen, daß die einfachen Körper sich vorzugsweise in gleichen Atomen mit einander verbinden, und daß, wenn man nur Eine Verbindung zweier Elemente kennt, sich ein Atom des einen Körpers mit einem des andern verbindet. Man kann in der That weniger dagegen einwenden, in der Thonerde ein Atom von Aluminium mit einem Atom von Sauerstoff verbunden anzunehmen, als ein Atom des Metalls mit 3 Atomen Sauerstoff.

Im Vorhergehenden habe ich die Annahme der Gmelin'schen Atomgewichte aus chemischen Gründen zu bekämpfen gesucht, und zu zeigen mich bemüht, daß sie vom wissenschaftlichen Standpunkte aus nicht gebilligt werden können. Aber die Richtigkeit der Atomgewichte der einfachen Körper, wie sie von Berzelius festgesetzt worden sind, kann noch von anderen Seiten bewiesen werden.

Dulong und Petit haben zuerst zu beweisen gesucht, daß die specifische Wärme der einfachen Körper sich umgekehrt wie ihre Atomgewichte verhalte, daß daher gleiche Atomgewichte derselben gleiche Wärmemengen enthalten. Regnault hat durch eine lange Reihe von Versuchen dieses Gesetz bestätigt und unwidersprechlich gezeigt, daß die specifische Wärme desselben Körpers zwar eine verschiedene seyn könne, je nachdem man ihn im festen, im flüssigen, besonders aber im luftförmigen Zustand betrachtet, daß aber bei einfachen Körpern von starrem Aggregatzustande die sich sonst auch in einem gleichen physischen

Zustand befinden, das Product der specifischen Wärme in das Atomgewicht zwischen 38 und 41 schwankt (wenn das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 100 angenommen wird), und dafs diese Schwankungen weniger von den Fehlern bei den Versuchen herrühren, sondern davon, dafs die Wärmecapacität der Körper, wie man sie durch Versuche bestimmt, noch fremde Elemente enthält, die man davon zu trennen noch nicht vermocht hat, und dafs auch die einfachen Körper in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen eine um etwas verschiedene specifische Wärme haben. Daher wird man wohl nie dahin kommen, die Atomgewichte nach diesem Gesetze zu corrigiren, wohl aber kann dasselbe bei der Wahl der Atomgewichte vortrefflich angewandt werden, wenn mehrere derselben den verschiedenen Chemikern als gleich wahrscheinlich erscheinen.

Die Untersuchungen von Regnault haben gezeigt, dafs dieses Gesetz bei allen von ihm untersuchten einfachen Körpern von festem Aggregatzustande gilt, mit Ausnahme des Silbers, der alkalischen Metalle und der Kohle, wenn man die Atomgewichte von Berzelius annimmt. Namentlich ist dies beim Phosphor, beim Arsenik, beim Antimon, beim Wismuth und beim Aluminium der Fall, und die Zahlen, welche das Antimon und das Wismuth gegeben haben, kommen denen der andern einfachen Körper noch näher, wenn man die von Regnault gefundene specifische Wärme mit den von Schneider genauer bestimmten Atomgewichten beider Metalle multiplicirt ¹⁾.

Regnault hat auch die specifische Wärme des Jods und die des Broms in seinem starren Zustand bestimmt, und die Zahlen, welche er erhält, wenn man dieselben mit dem einfachen Atomgewicht von Berzelius multiplicirt, stimmen so gut mit denen überein, die durch Multiplication

1) Die Zahl für das Antimon wird dann 38,18 statt 40,94; die für Wismuth 40,09 statt 41,03 (in der Abhandlung von Regnault steht durch einen Druckfehler 45,034). Auch die Zahl des Wolframs wird durch das verbesserte Atomgewicht von 43,01 in 41,8 umgeändert.

der specifischen Wärme der andern einfachen Körper von festem Aggregatzustande mit ihren einfachen Atomgewichten erhalten werden, dafs kein Zweifel darüber statt finden kann, dafs die sogenannten Aequivalente von Chlor, Brom und Jod die doppelten Atomgewichte dieser Stoffe sind.

Neumann, als er die Versuche über die specifische Wärme auch auf zusammengesetzte Körper ausdehnte, hat auch bei diesen, namentlich bei mehreren in der Natur vorkommenden kohlensauen und schwefelsauen Salzen gefunden, dafs sie in gleichen Atomgewichten gleiche Wärmemengen enthalten¹⁾. Regnault hat diess durch eine lange Reihe von Untersuchungen bestätigt, und nur darauf aufmerksam gemacht, dafs durch den verschiedenen Verdichtungszustand mehrerer Oxyde einige Verschiedenheiten in dieser Hinsicht entstehen können. Aber er zeigte unter andern, dafs Eisenoxyd und arsenichte Säure, Chromoxyd und Wismuthoxyd, die nach Gmelin atomistisch verschieden zusammengesetzt sind, in gleichen Atomgewichten, wenn man die von Berzelius annimmt, dieselben Wärmemengen enthalten.

Schon Dulong und Petit hatten bei ihren Untersuchungen gefunden, dafs das Product der specifischen Wärme des Silbers in das Atomgewicht dieses Metalls, wie es von Berzelius angegeben war, nur dann mit den Zahlen übereinstimmt, welche die anderen einfachen Körper geben, wenn das Atomgewicht des Silbers mit 2 dividirt wird.

Regnault hat diese Thatsache bestätigt. Es sprechen aber auch noch mehrere Gründe dafür, dafs es nothwendig sey, das Atomgewicht des Silbers bis zur Hälfte zu verringern, und ich habe schon vor langer Zeit hierauf aufmerksam gemacht, indem ich bei den Analysen der Fahl-erze fand, dafs ihre Zusammensetzung nur dann erklärt werden könne, wenn man dem Schwefelsilber eine analoge Zusammensetzung wie dem Schwefelkupfer Cu^2S giebt²⁾.

Regnault hat ferner gefunden, dafs bei den Alkalien

1) Pogg. Ann. Bd. 23, S. 1.

2) Pogg. Ann. Bd. 15, S. 585.

dasselbe stattfindet, wie beim Silber, so daß aus denselben Gründen wie beim Silber auch die Atomgewichte, welche man für das Kalium, das Natrium und das Lithium bisher angenommen hat, um die Hälfte verringert werden müssen¹⁾).

Es wird dieses sehr wahrscheinlich durch mehrere andere Gründe. Wenn man es als richtig ansehen kann, daß die verschiedenen Oxyde außer durch die Natur des in ihnen enthaltenen Metalls, von um so mehr basischer Natur sind, je weniger sie Sauerstoffatome enthalten, so müssen die Alkalien, die unwidersprechlich die stärksten Basen sind, die wenigsten Sauerstoffatome enthalten, die sich überhaupt mit einem Metall verbinden können. Solche Oxyde, von denen wir das mit Sicherheit annehmen können, bestehen aus 2 Atomen Metall und einem Atom Sauerstoff. Es gehören dann zu dieser Gruppe außer den Alkalien und dem Silberoxyd vorzüglich noch das Quecksilberoxydul, das Kupferoxydul, das Bleisuboxyd und das Goldoxydul. Diese letzteren indessen besitzen alle eine große Neigung in Metall und in ein höheres Oxyd zu zerfallen, und durch diese Eigenschaft wird die, als starke Base aufzutreten, sehr verdeckt. Ich habe mich bemüht, dieses Verhalten schon früher bei einer andern Gelegenheit ausführlich auseinander zu setzen²⁾. Das Quecksilberoxydul zeigt dieses Verhalten bei Gegenwart von Basen, das Kupferoxydul bei Gegenwart von Säuren. Deshalb sind uns die Sauerstoffsalze des Kupferoxyduls fast unbekannt, während wir beim Quecksilberoxydul eine ausgezeichnete Reihe von Sauerstoffsalzen kennen, in welchen sich dieses Oxyd als sehr starke Base zeigt.

Schon seit langer Zeit wissen wir, daß das Kali mit dem Ammoniumoxyd isomorph ist; beide Basen können sich in Salzen, wie z. B. im Alaun in allen Verhältnissen vertreten. Aber im Ammoniumoxyd haben die Chemiker, wenigstens die, welche sich für die Atomgewichte von Berzelius entschieden haben, schon seit langer Zeit zwei

1) Pogg. Ann. Bd. 53, S. 251 und Bd. 98, S. 307.

2) Pogg. Ann. Bd. 83, S. 151.

Atome Ammonium gegen einen Atom Sauerstoff angenommen.

Bei der Annahme von zwei Atomen Metall in den Alkalien wird die Zusammensetzung der höheren Schwefelungsstufen der alkalischen Metalle keine so ungewöhnliche. Wir finden sonst nicht, daß sich ein Atom eines einfachen Körpers mit 5 Atomen eines anderen verbindet, wohl aber, daß sich 2 Atome des einen mit 5 oder 7 Atomen des andern vereinigen. Es sollen zwar auch die höchsten Schwefelungsstufen der Metalle der alkalischen Erden 5 At. Schwefel enthalten; es ist dies indessen nicht ganz wahrscheinlich und nicht gehörig untersucht. — Eben so verhalten auch die Superoxyde der alkalischen Metalle durch die Annahme von zwei Atomen Metall in ihnen, ihre ungewöhnliche Zusammensetzung. Die Superoxyde der Metalle der alkalischen Erden enthalten bekanntlich nur zwei Atome Sauerstoff.

Endlich aber spricht für die Annahme von zwei Atomen Metall gegen ein Atom Sauerstoff in den Alkalien die Isomorphie mehrerer Salze des Natrons mit denen des Silberoxyds. Heeren zeigte zuerst, daß das unterschwefelsaure Natron mit zwei Atomen Wasser mit dem ihm analog zusammengesetzten unterschwefelsauren Silberoxyd eine gleiche Krystallform habe ¹⁾. Mitscherlich fand darauf, daß dasselbe beim wasserfreien schwefelsauren Natron und schwefelsauren Silberoxyd, so wie beim selensauren Natron und schwefelsauren Silberoxyd stattfindet ²⁾.

Schon Regnault bemerkt ganz richtig, daß man kein alkalisches Salz kenne, welches vollkommen mit einem entsprechenden eines Oxydes RO isomorph wäre, und niemals ersetzen die alkalischen Oxyde ein Oxyd von der Zusammensetzung RO in unbestimmten Verhältnissen ³⁾. Freilich nehmen die Mineralogen oft eine Isomorphie der Kalkerde und des Natrons an; es geschieht das aber nur,

1) Pogg. Ann. Bd. 7, S. 200.

2) Pogg. Ann. Bd. 12, S. 138.

3) Pogg. Ann. Bd. 77, S. 103.

um die Zusammensetzung gewisser Mineralien, namentlich die des Chabasits und anderer Zeolithe zu erklären. Künstlich hat man noch nie ein Salz dargestellt, in denen sich ein Alkali durch ein Oxyd RO vertreten läßt.

Während der größte Theil der Chemiker die Atomgewichte vieler Stoffe in dem Sinne von Gmelin ohne genügende Gründe abänderte, wagte es keiner die Veränderungen in den Atomgewichten des Silbers und der alkalischen Metalle anzunehmen, für welche so viele gewichtige Gründe sprechen.

Viele haben wohl Anstand genommen, das Silberoxyd das schon vor der dunkelsten Rothgluth seinen Sauerstoff verliert, deshalb mit den Alkalien zu einer Gruppe zu vereinigen, da die Metalle derselben den Sauerstoff so fest binden, daß die Alkalien in früheren Zeiten gar nicht reducirt werden konnten, und für einfache Körper gehalten worden sind. Aber die größere oder geringere Verwandtschaft der Metalle zum Sauerstoff in den verschiedenen Oxyden steht in keiner Beziehung zu der Eigenschaft derselben, als starke oder schwache Basen aufzutreten.

Es darf indessen nicht unerwähnt bleiben, daß sich allerdings gegen die Veränderung des Atomgewichts des Silbers ein anderer Einwurf machen läßt, der sehr zu beachten ist. Verringert man nämlich dasselbe um die Hälfte, so müssen wir im Silberoxydul, dessen Existenz nicht geläugnet werden kann, nicht weniger als vier Atome Silber mit einem Atom Sauerstoff verbunden annehmen, eine Zusammensetzung, welche eine ganz ungewöhnliche ist, und für welche wir keine analoge aufzuweisen haben. Ich bin indessen der Meinung, daß dieser Grund kein so gewichtiger ist, um uns von jener Abänderung abzuhalten. Denn wenn eine Verbindung von ungewöhnlicher Zusammensetzung entdeckt wird, so wird dieselbe so lange bezweifelt, bis analoge Verbindungen gefunden werden. Als Stadion, auf richtige Versuche sich stützend, zeigte, daß in der von ihm entdeckten Ueberchlorsäure 7 Atome Sauerstoff enthalten wären, glaubte sich Berzelius berechtigt

nur 6 Atome darin anzunehmen, weil er die von Stadion angegebene Zahl nicht mit dem Gesetz der bestimmten einfachen Verhältnisse in Uebereinstimmung zu bringen vermochte. Durch die Entdeckung der Ueberjodsäure und der Uebermangansäure ist die Zusammensetzung der Ueberchlorsäure aber eine nicht ungewöhnliche geworden.

Bei der Feststellung seiner Atomgewichte ging Berzelius von der wahrscheinlichen und natürlichen Ansicht aus, daß ein Atom eines einfachen Stoffes einem Volum desselben in Gasform entspreche. Nach ihm enthält also ein Volum von Sauerstoffgas eben so viele Atome von Sauerstoff, wie bei gleichem Druck und Temperatur ein gleich großes Volum von Stickstoffgas oder von Wasserstoffgas Atome von Stickstoff oder von Wasserstoff enthalten.

Wenn diese Ansicht von Berzelius die richtige ist, so müssen, da dann bei einfachen Gasen Volum und Atom gleichbedeutend sind, sie bei gleicher Temperatur und Druck bei gleichen Volumen dieselben Wärmemengen enthalten, das heißt dieselben specifischen Wärmen zeigen. Diefes ist schon früher von mehreren behauptet worden, aber in neuerer Zeit von Regnault nur bei den sogenannten permanenten einfachen Gasen, dem Sauerstoffgas, dem Stickstoffgas und dem Wasserstoffgas einigermassen nachgewiesen worden ¹⁾. Da also auch bei diesen einfachen Gasarten wie bei festen einfachen Körpern die specifische Wärme der Gewichte derselben sich umgekehrt wie ihre (einfachen) Atomgewichte verhalten, so ist es auch aus diesem Grunde unpassend, die Atomgewichte vom Wasserstoff und vom Stickstoff zu verdoppeln.

Bei diesen einfachen permanenten Gasen ist aber das Product der specifischen Wärmen in das Atomgewicht, oder die specifische Wärmen der Volume ein anderes, als bei den einfachen Körpern vom festen Aggregatzustande; es ist nämlich zwischen 24 und 23,59, also sehr abweichend von der Zahl 40, welche diese geben. Da dies etwas

1) *Rélation des expériences etc.* 1856. Bd. II, p. 299.

mehr als die Hälfte von letzterer Zahl ist, so glaubte Gmelin hierin einen Grund gegen Berzelius zu finden, daß nicht ein sondern zwei Volume von Stickstoffgas und von Wasserstoffgas einem Atomgewicht dieser einfachen Körper entspräche. Aber das Sauerstoffgas hat dieselbe spezifische Wärme wie die anderen einfachen permanenten Gasarten obgleich in jedem Falle ein Volum desselben einem Atom entspricht. — Die leicht coërciblen einfachen Gase wie Chlorgas und Bromgas zeigen eine höhere Zahl, eine höhere spezifische Wärme im Volum nämlich 29,64 und 30,4, und es ergibt sich aus Regnault's Untersuchungen, daß es noch nicht gelungen ist, alle die fremden Elemente zu erkennen und zu eliminiren, die sich bei den Untersuchungen über die Dämpfe zeigen¹⁾.

Schon früher wurde von englischen Chemikern die Ansicht von Berzelius, daß ein Volum eines einfachen Ga-

- 1) Wenn in zusammengesetzten Gasen, die nicht zu den leicht coërciblen gehören, die gasförmigen Bestandtheile sich ohne Condensation vereinigen, so müssen sich diese Gase wie permanente einfache Gase verhalten, und sie müssen wie diese bei gleichen Volumen dieselbe spezifische Wärme haben. Dieß hat auch Regnault bei solchen zusammengesetzten Gasen gefunden, die nur einigermaßen dem Mariotte'schen Gesetze folgen, wie Stickstoffoxydgas, Chlorwasserstoffgas und Kohlenoxydgas. Von diesen gehören nur die beiden Bestandtheile des Stickstoffoxydgases zu den permanenten einfachen Gasen. Im Chlorwasserstoffgase zeigt das Chlorgas nicht die Ausnahme, die es als isolirtes Gas zeigt; in seiner Verbindung mit Wasserstoffgas ist es bei weitem weniger coërcibel geworden. Daß aber das Kohlenoxydgas bei gleichem Volumen dieselbe Wärmemenge wie einfache permanente Gase zeigt, ist sehr wichtig. Wir kennen die Kohle im gasförmigen Zustande nicht, das Gewicht des Kohlendampfes hat man aus dem Atomgewicht des Kohlenstoffs von Berzelius berechnet; es scheint dieß aber in der That nach dem Angeführten das richtige zu seyn. Es ist früher Regnault nicht möglich gewesen, die spezifische Wärme der festen Kohle in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen mit Sicherheit zu bestimmen, und die verschiedenen Versuche darüber führten ihn zu dem Resultate, daß die Kohle dem allgemeinen Gesetze, welches zwischen der spezifischen Wärme und den Atomgewichten existirt, nicht genügt. Namentlich zeigte der Diamant eine viel geringere spezifische Wärme als andere Kohlenarten, eine Verschiedenheit, wie sie von dieser Bedeutung bei andern einfachen festen Körpern in ihren verschiedenen allotropischen Zuständen nicht gefunden wurde.

ses einem Atome entspreche, bestritten. Vorzüglich nach Thomson's Vorgang nahmen diese in zwei Volumen Stickstoffgas oder Wasserstoffgas nur eben so viele Atome dieser Elemente an, wie in einem Volum Sauerstoffgas Sauerstoffatome. Diese Annahme, für welche man keinen überzeugenden Grund anführen kann, rührt ursprünglich wohl von Dalton her, der bei seiner Aufstellung der atomistischen Theorie von der Ansicht ausging, daß die Körper sich vorzugsweise in dem Verhältniß mit einander verbinden, daß sich ein Atom des einen Elements mit einem des andern vereinigt, und der daher das Wasser aus gleichen Atomen von Sauerstoff und von Wasserstoff zusammengesetzt annahm. Diese Ansicht fand indessen zuerst bei den Chemikern des Festlandes keinen Eingang, und alle folgten dem Beispiele von Berzelius; bis Dumas zuerst zeigte, daß das Schwefelgas dreimal und das Phosphorgas zweimal so schwer wäre, als es nach der Ansicht von Berzelius der Berechnung nach hätte seyn müssen. Diese Dumas'schen Versuche wurden von Mitscherlich bestätigt, welcher auch das Arsenikgas (analog dem Phosphorgase) doppelt so schwer fand, als man es bis dahin angenommen hatte.

Anfänglich war man allgemein von der Richtigkeit der Ansicht von Berzelius so eingenommen, daß Dumas deshalb das Atomgewicht des Phosphors verdoppelte und das des Schwefels verdreifachte, und die Phosphorsäure aus einem Atom Phosphor verbunden mit 5 Atomen Sauerstoff, so wie die Schwefelsäure aus einem Atom Schwefel verbunden mit 9 Atomen Sauerstoff annahm. Als aber letztere Annahme zu bedenklich und sonderbar erschien, ging man allgemein zu der Ansicht über, daß sich die Volume der einfachen Körper in Gasgestalt nicht nothwendig wie ihre Atomgewichte verhalten. Man nahm aber an, daß das Volum Submultipla und Multipla mit ganzen Zahlen von der Anzahl der Atome enthalten könne.

Spätere Wägungen namentlich von Cahours und Bineau haben gezeigt, daß das specifische Gewicht einiger

Dämpfe von flüchtigen zusammengesetzten Körpern bezogen auf das der atmosphärischen Luft bei verschiedener Temperatur und Druck nicht constante Zahlen seyn, wie man dieß früher allgemein angenommen hatte. Das specifische Gewicht dieser Dämpfe war bei niederen Temperaturen gröfser, als es nach der Theorie seyn sollte, nahm mit folgenden Temperaturen ab und näherte sich somit immer mehr dem theoretischen Werthe. Diese Erscheinung ist füglich nicht anders zu erklären, als durch eine Abweichung der Dämpfe von dem Mariotte'schen und dem Wärme-Ausdehnungsgesetze. Man hat bei nicht permanenten Gasen solche Abweichungen namentlich in der Nähe ihres Condensationspunktes direct nachgewiesen.

Es scheint mir, dafs kein Grund vorhanden sey, nicht auch anzunehmen, dafs solche Abweichungen ebenfalls bei den Dämpfen der einfachen flüssigen und festen Körper stattfinden. Es erscheint daher wahrscheinlich, dafs die einfachen Körper in allen Fällen gleich viel Atome in einem Volum ihrer Gase enthalten, wenn es möglich wäre das Gewicht ihres Gasvolums bei sehr hohen Temperaturen, möglichst entfernt vom Condensationspunkte zu bestimmen.

In einem solchen, gleichsam normal verdünnten Zustande, mögen diese Gase farblos erscheinen, auch wenn sie bei gröfserer Dichtigkeit gefärbt sind. Von solcher Farblosigkeit machen sie dann einen Bestandtheil in farblosen zusammengesetzten Gasarten aus. Wir können daher mit Recht, wie es auch Berzelius bis zuletzt gethan hat, in dem Schwefelwasserstoffgas und in dem Schweflichtsäuregas ein halbes (und nicht ein Sechstel) Volum Schwefelgas mit einem Volum Wasserstoffgas und einem Volum Sauerstoffgas verbunden annehmen.

Ob nach einem bestimmten Gesetze die flüssigen und starren einfachen Körper bei minder oder mehr erhöhter Temperatur dichtere oder minder dichte Dämpfe geben, ehe sie bei den stärksten Wärmegraden eine Gasdichtigkeit zeigen, die ihrem Atomgewicht entspricht, ergibt sich nach den bisherigen Untersuchungen nicht mit Gewifsheit.

Dafs vielleicht aber ein solches bestehe, kann daraus geschlossen werden, dafs Phosphor und Arsenik, die in vielen Beziehungen sich ähnlich sind, bei Temperaturen von 527° bis 773° C., nach Mitscherlich, Dämpfe von analoger Dichtigkeit geben, und von minderer Dichtigkeit als der Schwefel.

Wir können also ferner noch die Annahme gelten lassen, dafs in einem Volum des Gases eines jeden einfachen Körpers gleich viel Atome enthalten sind; also zu der ursprünglichen Ansicht von Berzelius zurückkehren. Wenn diefs aber geschieht und die von Berzelius aufgestellten Atomgewichte wieder allgemein angenommen werden, so haben die chemischen Formeln den sehr grofsen Vortheil, dafs sie bei zusammengesetzten Körpern sogleich anzeigen, wie viel Volume seiner Elemente der zusammengesetzte Körper in Gasform enthält.

Nur das Gewicht von einem einzigen einfachen Körper in Gasform zeigt in dieser Hinsicht eine bemerkenswerthe und sonderbare Anomalie. Es ist diefs das Quecksilber, dessen Gasvolum nach den übereinstimmenden Untersuchungen von Dumas und von Mitscherlich nur halb so schwer ist, als es seinem Atomgewichte nach seyn sollte. Während die angeführte Hypothese erklärt, weshalb das Gas eines einfachen Körpers schwerer seyn kann, als man es seinem Atomgewicht nach vermuthen sollte, ist es schwieriger einzusehen, wenn dasselbe leichter befunden wird. Es würde gewifs für jetzt sehr voreilig seyn, wenn man deshalb das Atomgewicht des Quecksilbers um die Hälfte verringern wollte; das Quecksilberoxydul und die ihm analog zusammengesetzten Verbindungen müßten dann 4 At. Metall enthalten. Auch würde eine solche Annahme mit der Wärmecapacität nicht in Uebereinstimmung zu bringen seyn, die nach Regnault zu dem jetzt angenommenen Atomgewicht in demselben Verhältnifs steht, wie bei den andern Metallen. Höchst wahrscheinlich ist der Ausdehnungscoefficient für den Quecksilberdampf, der so leicht coërcibel ist, ein eigenthümlicher. Bekanntlich haben die

Untersuchungen von Magnus, mit denen die späteren von Regnault übereinstimmen, ergeben, daß schon Kohlensäuregas und noch mehr Schweflichtsäuregas einen größeren Ausdehnungscoefficienten haben als die atmosphärische Luft. — Das Quecksilber steht übrigens hinsichtlich vieler seiner Eigenschaften sehr isolirt. Ich mache nur darauf aufmerksam, daß keine der vielen krystallisirten Verbindungen des Quecksilbers mit irgend einer analogen eines anderen Metalls isomorph ist, wenn sonst auch die Quecksilberoxydulverbindungen mit denen des Silberoxyds viele Aehnlichkeit zeigen.

Während bei der Feststellung der Atomgewichte der einfachen Körper das Gesetz der Wärmecapacität derselben mit dem Gesetze der Isomorphie ihrer Verbindungen in keinem Punkte im Widerspruch steht, zeigen sich bei der Verwandlung der Körper in Dampfform Erscheinungen, welche wir vollständig zu erklären noch nicht im Stande sind.

Wenn wir aber die einzige Ausnahme, welche das Quecksilber in Dampfform zeigt, als für jetzt nicht völlig erklärt, unberücksichtigt lassen, so glaube ich doch, durch die vielen angeführten Gründe, die Richtigkeit der Atomgewichte des Chlors, des Broms, des Jods, des Stickstoffs, des Wasserstoffs, so wie die des Phosphors, des Arseniks, des Antimons, des Wismuths und des Aluminiums, wie sie Berzelius festgestellt hat, wahrscheinlich gemacht zu haben. Jedenfalls scheint es mir im hohen Grade wünschenswerth, allgemein zu ihnen wieder zurückzukehren, und eine Uebereinstimmung, wie sie sonst statt fand, wieder herzustellen.

Man hat bisweilen bei der Vertheidigung der Atomgewichte von Gmelin angeführt, daß es bequemer wäre, sich ihrer als anderer zu bedienen. Ich kann diese größere Bequemlichkeit nicht finden. Jedenfalls aber ist es in der Wissenschaft wichtiger, vor allen Dingen das anzunehmen, was aus wissenschaftlichen Gründen geboten wird.

VIII. *Ueber eine eigenthümliche Erzeugungsweise der salpetrichten Säure; von C. Schönbein.*

(Aus d. Monatsbericht d. Akad. Nov. 1856.)

Bei gewöhnlicher Temperatur verhält sich bekanntlich der Sauerstoff, so wie er in der atmosphärischen Luft enthalten ist oder in den Laboratorien dargestellt wird, völlig gleichgültig sowohl gegen das gasförmige als wässerige Ammoniak, während nach des Verfassers früheren Versuchen der gleiche Sauerstoff, nachdem er den Einfluss der Elektrizität oder des Phosphors erfahren hat, d. h. ozonisirt worden ist, die beiden Bestandtheile des Ammoniaks: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt, woher es kommt, dass ozonisirter Sauerstoff mit Ammoniak salpetersaures Ammoniak erzeugt.

Die Thatsache, dass der unter dem Berührungseinflusse des Platins stehende Sauerstoff schon in der Kälte eine Reihe von Oxydationswirkungen hervorbringt, welche er unter sonst gleichen Umständen für sich allein nicht zu verursachen im Stande ist, liefs den Verfasser vermuthen, dass unter Mitwirkung dieses Metalles auch der gewöhnliche Sauerstoff bei niederer Temperatur die Oxydation der Elemente des Ammoniaks bewerkstelligen könnte und nachstehende Angaben werden zeigen, dass dem so ist.

Bringt man mit wässerigem Ammoniak benetzten Platinmohr in Sauerstoffgas oder atmosphärische Luft und zieht man, nachdem diese Substanzen einige Zeit miteinander in Berührung gestanden, besagtes Metallpulver mit destillirtem Wasser aus, so findet sich in dieser Flüssigkeit Ammoniaknitrit vor, wie schon aus der einfachen Thatsache erhellt, dass besagter wässriger Auszug bei Zusatz verdünnter Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w. den jodkaliumhaltigen Stärkekleister augenblicklich auf das Tiefste bläut. Hat der mit wässerigem Ammoniak benetzte Platinmohr auch nur eine Minute lang mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer

Luft in Berührung gestanden, so ist während dieser kurzen Zeit doch schon so viel salpetrichsaures Ammoniak erzeugt worden, daß das Vorhandenseyn desselben durch das angegebene Mittel sich augenfälligst darthun läßt. Je länger die Berührung gedauert, desto größer natürlich auch die Menge des gebildeten Nitrites.

Im Vorbeigehen bemerkt der Verfasser, daß nach seinen Erfahrungen für das Nitrit es kein empfindlicheres Reagens giebt, als den verdünnten Stärkekleister mit einigem Jodkalium versetzt, welches Salz jedoch aus leicht einsehbarem Grunde durchaus frei von Jodat seyn muß. Enthält die zu prüfende Flüssigkeit auch nur Spuren von Ammoniak-, Natron-, Kalinitrit u. s. w., so wird dieselbe bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure das jodkaliumhaltige Stärkewasser augenblicklich auf das Stärkste bläuen, welche Reaction die Nitate der gleichen Basen nicht hervorbringen. Der Verfasser bemerkt noch, daß die schwach angesäuerten Lösungen des Ammoniaknitrites u. s. w. auch die frische Guajaktinctur sofort bläuen, welche Wirkung die gleich beumständeten Nitratlösungen nicht verursachen.

Dichtes Platin wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich auf Sauerstoff und Ammoniak ein; unter Mithülfe der Wärme erhält man jedoch mittelst Platindrahtes augenblicklich merkliche Mengen Ammoniaknitrites und zwar am bequemsten in folgender Weise:

Führt man das eine zur Spirale aufgewundene und erhitze Ende eines etwas dicken Platindrahtes in eine lufthaltige Flasche ein, welche vorher mit starkem Salmiakgeist ausgespült worden, und hält man über die Spirale einen mit angesäuertem jodkaliumhaltigen Stärkekleister behafteten Papierstreifen, so wird sich letzterer augenblicklich tief bläuen in Folge des unter diesen Umständen sich bildenden Ammoniaknitrites. In dem Gefäße sieht man während der Anwesenheit des erhitzten Platindrahtes bald weißliche Nebel erscheinen, welche von salpetrichsaurem Ammoniak herrühren; denn läßt man diese Dämpfe durch etwas destillirtes Wasser aufnehmen, so bläut dieses den angesäu-

ten jodkaliumhaltigen Kleister sofort auf das Tiefste, selbst wenn man die erhitzte Spirale auch nur wenige Sekunden in der Flasche hat verweilen lassen. Durch wiederholtes Einführen der erhitzten Spirale in ein etwas großes Gefäß, dessen Boden mit starkem wässerigem Ammoniak bedeckt ist, und häufiges Schütteln läßt sich in dieser Flüssigkeit bald so viel Nitrit anhäufen, daß man damit alle die übrigen diesem Salze zukommenden Reactionen hervorbringen kann.

Was die Temperatur betrifft, bei welcher der Platin-draht die Nitritbildung einleitet, so liegt sie noch unter der Rothgluth, wie daraus erhellt, daß eine erhitzte Spirale, welche selbst in völliger Dunkelheit kein Glühen mehr zeigt, immer noch die Nitritbildung zu veranlassen im Stande ist. Ich will hier nicht unerwähnt lassen, daß auch Eisen- und Kupferdrähte die besagte Wirkung hervorbringen, zu welchem Behufe sie jedoch bis zum starken Glühen erhitzt seyn müssen.

Merkwürdiger Weise vermag, ähnlich dem Platin, auch das Kupfer den Sauerstoff zu bestimmen, schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Ammoniak Nitrit zu erzeugen, worüber nachstehende Angaben keinen Zweifel übrig lassen.

Befeuchtet man mit starker Ammoniaklösung in einer sauerstoff- oder lufthaltigen Flasche funfzig Grammen fein zertheilten Kupfers, so wie man dasselbe bei der Reduction des Kupferoxydes mittelst Wasserstoffgas erhält, so erwärmt sich bald in merklichem Grade das Metallpulver, und sieht man in dem bedeckten oder verschlossenen Gefäß weißliche Nebel erscheinen, welche nichts anderes als Ammoniaknitrit sind, wie man sich hievon leicht durch folgende Mittel überzeugen kann.

Führt man in das mit solchen Nebeln erfüllte Gefäß einen mit angesäuertem Jodkaliumkleister befeuchteten Papierstreifen ein, so färbt sich dieser rasch blau; hält man nur kurze Zeit das gleiche Gefäß bedeckt mit einer feuchten Glasplatte (oder einem gleichbeschaffenen Uhrglase), so wird deren nach Innen gerichtete Seite darauf gegossenes, mit verdünnter Schwefelsäure versetztes jodkaliumhaltiges

Stärkewasser tief bläuen, oder hängt man mit Wasser benetzte Streifen von Filtrirpapier in dem Reactionsgefäfs auf auch nachdem die vorhin erwähnten Nebel verschwunden sind und das Kupferpulver abgekühlt ist, so beladen sich diese Streifen bald mit so viel Ammoniaknitrit, dafs ihr wässeriger Auszug den angesäuerten jodkaliumhaltigen Stärkekleister auf das Tiefste bläut.

Wird in einer mit Sauerstoffgas gefüllten Flasche fein zertheiltes Kupfer mit wäsrigem Ammoniak übergossen und das Gefäfs luftdicht verschlossen, so findet beim Schütteln eine Gasverschluckung statt, wie man daraus ersieht, dafs beim Oeffnen der Flasche unter Wasser in dieselbe die Flüssigkeit einströmt und damit das Gefäfs theilweise oder ganz gefüllt wird, je nachdem der Inhalt desselben kürzere oder längere Zeit geschüttelt worden und die Menge des angewendeten Kupferpulvers kleiner oder gröfser gewesen.

Wendet man anstatt des reinen Sauerstoffgases atmosphärische Luft an, so wird der Sauerstoff derselben unter den erwähnten Umständen natürlich ebenfalls verschluckt und zwar so rasch, dafs ein nur mäfsig grofses Luftvolumen im Laufe weniger Minuten seines Sauerstoffgehaltes vollständig beraubt werden kann. Bringt man z. B. in eine graduirte mit atmosphärischer Luft gefüllte Röhre von 42 Cubikzoll Inhalt fünf Grammen pulverförmigen Kupfers und so viel (etwas schwache) Ammoniaklösung, dafs noch 35 Cubikzoll Luft in der Röhre zurückbleiben, so braucht man den Inhalt des luftdicht verschlossenen Gefäfses nur wenige Minuten lang lebhaft zu schütteln, damit beim Oeffnen der Röhre unter Wasser 7 Cubikzoll dieser Flüssigkeit eintreten. Bei Anwendung gehörig grofser Mengen Kupferpulvers und lebhaftem Schütteln habe ich selbst einem Cubikfufs Luft im Laufe weniger Minuten allen Sauerstoff entzogen. Wie sich von selbst versteht, erlöschen brennende Körper augenblicklich im Reste der so behandelten Luft, d. h. verhält sich derselbe als Stickgas, und kaum wird nöthig seyn ausdrücklich zu bemerken, dafs das bei diesen Versuchen angewendete wässerige Ammoniak sich rasch tief lasurblau färbt.

Der verhältnißmäfsig so grofsen Raschheit wegen, mit welcher unter den erwähnten Umständen der Sauerstoff vom Kupfer und Ammoniak aufgenommen wird, könnten diese Substanzen als Mittel zur Darstellung gröfserer Mengen von Stickgas aus atmosphärischer Luft, wie auch zu eudiometrischen Zwecken dienen.

Was die erwähnte lasurblaue Flüssigkeit betrifft, so ist sie keineswegs nur eine Lösung von Kupferoxydammoniak, sondern enthält auch noch salpetrichtsaures Ammoniak, wie aus obiger Angabe sich schon zum voraus erwarten läfst und die nachstehenden Angaben darthun werden.

Wird besagter Flüssigkeit etwas Natronlösung zugefügt, und läfst man das Gemisch einige Zeit sieden, so scheidet sich schwarzes Kupferoxyd aus, und wird beim Filtriren eine etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit erhalten, welche bei Zusatz von verdünnter Schwefelsäure den Jodkaliumkleister auf das Tiefste bläut. Bis zur Trocknifs abgedampft, läfst sie einen gelblich weissen noch etwas alkalisch reagirenden Rückstand, welcher, mit Kohlenpulver vermengt und erhitzt, verpufft, mit Schwefelsäure übergossen, Dämpfe von Untersalpetersäure und Stickoxydgas entwickelt¹⁾, welcher ferner die durch Schwefelsäure angesäuerte Eisenvitriollösung braun färbt, wie auch die mit Vitriolöl versetzte Indigolösung rasch zerstört. Natürlich bläut eine wässerige und mit verdünnter Schwefelsäure übersäuerte Lösung des besagten Rückstandes sowohl den jodkaliumhaltigen Stärkekleister als auch die frische Guajak-tinctur. Diese Reactionen lassen nicht daran zweifeln, dafs in dem besagten Rückstand ein salpetrichtsaures Salz enthalten sey, welches kein anderes als Natronnitrit seyn kann, und lassen schliessen, dafs in der lasurblauen Flüssigkeit neben dem Kupferoxydammoniak auch noch Ammoniakni-

1) Hr. Hofrath Wöhler theilte mir diesen Sommer mündlich die Notiz mit, dafs einer seiner Schüler aus der blauen Flüssigkeit, welche er beim Aussetzen von Kupferspänen und wäfsrigem Ammoniak an die Luft erhalten, mittelst Schwefelsäure rothbraune Dämpfe entbunden, die Sache aber nicht weiter verfolgt habe.

trit vorhanden sey, welches bei Zusatz von Natron unter Bildung von salpetrichsaurem Natron und Ausscheidung von Ammoniak sich zersetzt.

Aus den in dem voranstehenden Aufsatze beschriebenen Thatsachen geht somit hervor, daß unter dem Berührungseinflusse des fein zertheilten Platins und des Kupfers der gewöhnliche Sauerstoff befähigt wird, die Elemente des Ammoniaks schon bei gewöhnlicher Temperatur zu oxydiren: den Wasserstoff zu Wasser, den Stickstoff zu salpetrichter Säure, welche letztere mit anderem Ammoniak zu einem Nitrit sich vereinigt.

Die Frage, warum unter den erwähnten Umständen nicht Salpetersäure oder ein Nitrat anstatt der salpetrichten Säure oder eines Nitrites sich bilde, hofft der Verfasser bei einem andern Anlasse beantworten zu können.

IX. *Ueber die Krystallformen des kärntnerschen Vanadinits; von Dr. J. Schabus.*

Es ist bekannt, daß man die Frage, ob das vanadinsaure Bleioxyd dem phosphorsauren oder arsensauren isomorph sey, vor der Auffindung des kärntnerschen Vanadinits nicht entscheiden konnte. Ich war daher sehr erfreut, als mir vor ungefähr zwei Jahren von meinem Freunde Canaval, Kustos des kärntnerschen Landesmuseums, ein Stück des Vanadinits aus den Bleierzgruben vom Obir bei Windischkappel in Kärnten zur krystallographischen Untersuchung eingeschickt wurde.

Die an diesen Krystallen ausgeführten Messungen ergaben die Gröfse der Kante für das als Grundform gewählte Rhomboëder $= 89^{\circ} 44'$, welcher Werth die Isomorphie mit dem Mimetesit ($89^{\circ} 13'$), Pyromorphit ($88^{\circ} 29'$) (Haidinger, in den leicht falslichen Anfangsgründen der

Naturgeschichte des Mineralreiches von Fr. Mohs, zweiter Theil, bearbeitet von F. X. M. Zippe S. 140 u. 142) und Phosphorit ($88^{\circ} 41'$) außer Zweifel setzt.

Da ich die Resultate meiner Untersuchungen Hrn. Canaval sogleich zur Verfügung stellte, hoffte ich dieselben bald veröffentlicht zu sehen. Zufällige Umstände verzögerten jedoch die Veröffentlichung bis jetzt. Obwohl in der Zwischenzeit Prof. Rammelsberg seine Messungen veröffentlichte (diese Annalen Bd. XCVIII, S. 249), glaube ich doch, daß die Mittheilung meiner Bestimmung einiges Interesse für sich in Anspruch nehmen dürfe. Die 1 bis 3 Linien langen Krystalle des kärntnerschen Vanadinit haben einen Durchmesser, der $\frac{1}{3}$ bis 1 Linie beträgt, ausgezeichneten demantartigen Glasglanz, honiggelbe Farbe, die an den oberen Enden zuweilen fast rein weingelb ist. Kleinere Krystalle sind vollkommen durchsichtig, größere halbdurchsichtig und dichromatisch. Bei aufrechter Stellung derselben ist das ordinäre Bild der dichroskopischen Lupe dunkel honiggelb, das extraordinäre lichtweingelb.

Die Formen der Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, und bestehen aus der hexagonalen Pyramide p (Fig. 12 und 13 Taf. III), einer schärferen hexagonalen Pyramide q , dem hexagonalen Prisma der ersten Art, einer hexagonalen Pyramide, aus dem hexagonalen Prisma der zweiten Art und der Pinakoidfläche; wahrscheinlich finden sich noch die Flächen eines Skalenoëders, das jedoch der Kleinheit der Flächen wegen nicht bestimmbar war.

Wählt man p als die Grundform, so erhalten die Gestalten nach Naumann's Bezeichnung folgende Zeichen. $P(p)$; $2P2(r)$; $\frac{1}{2}P(q)$; $\infty P(P)$. Die Flächen der Gestalten $0P$ und $\infty P2$ treten sehr untergeordnet auf; die des Skalenoëders liegen in der Zone P , $2P2$, ∞P . An einem Stücker des k. k. Hof-Mineralienkabinetes finden sich Krystalle, an denen außerdem die schon von Prof. Dr. A. Kennigott angegebene Form $P2$ vorkommt. (Uebersicht der Resultate mineralogischer Forschungen im Jahre 1854 S. 48.)

Letztere Gestalt ist an einzelnen Krystallen, welche ich

der Güte des Hrn. Sectionsrathes G. v. Gorgey verdanke, vorherrschend.

An den Krystallen, welche mir von Canaval übermittelt wurden, habe ich folgende Winkel gemessen:

p_1 zu p_4	$= 101^\circ 8'$	berechnet
q P	$= 154 \quad 0$	$154^\circ 4'$
p_1 p_2	$= 142 \quad 57$	$142 \quad 58$
P p	$=$	$129 \quad 26$

Die Kanten $\frac{p_1}{p_4} = \frac{p_2}{p_3} = \frac{p_3}{p_6}$ habe ich an zwei schön ausgebildeten Individuen gemessen; die für $\frac{p_1}{p_4}$ erhaltenen Supplemente sind:

$78^\circ 47,5'$; $78^\circ 48'$; $78^\circ 50,5'$; $78^\circ 50'$; $78^\circ 49'$;

$78^\circ 48'$; $78^\circ 49,5'$; $78^\circ 50,5'$; $78^\circ 47,5'$; $78^\circ 50'$;

woraus der Mittelwerth $= 78^\circ 49'$ folgt. An demselben

Krystalle wurde $\frac{p_2}{p_3} = 78^\circ 51,5'$, an einem zweiten aber $\frac{p_1}{p_4}$

$= 78^\circ 54'$ und $\frac{p_2}{p_3} = 78^\circ 53'$ gefunden. Die dritte Kante konnte, weil an jedem Krystalle eine Fläche unvollkommen spiegelte, nicht bestimmt werden. Die Winkel der Prismenflächen schwanken, da diese entweder uneben oder schwach horizontal gestreift sind, selbst an den besser ausgebildeten Krystallen zwischen $119^\circ 35'$ und $120^\circ 30'$. An einem Krystalle des Vanadinits von Beresowsk, welcher an einem Stücke des k. k. Hof-Mineralienkabinetes auf Quarz aufsafs, beträgt die Neigung von $Pzn \propto P = 131^\circ 30'$ bis $127^\circ 20'$; eine genaue Messung war, da die Flächen von P sehr klein und fast glanzlos waren, nicht möglich.

Die an verschiedenen Individuen vorkommenden Combinationen sind:

- 1) $P. \propto P$; 2) $P. \frac{5}{2}P. \propto P$ (Fig. 12 Taf. III.; 3) $P. 2P2. \propto P$ (Fig. 13); 4) $0P. P. \frac{5}{2}P. \propto P$; 5) $0P. P. P_2. \propto P$.

Nach Haidinger ist die Bezeichnung der Gestalten:

$0R$; $Q(p)$; $\frac{5}{2}Q(q)$; $\frac{1}{2}R - \frac{1}{2}R$; $R - R(r)$; $\propto Q(P)$; $\propto R$;

nach Mohs:

$R - \infty$; $2(R - 1)$; $2(R)(r)$; $P(p)$; $\frac{5}{2}P + 1(q)$; $P + \propto(P)$;

$R + \infty$.

Wählt man nach Mohs und Haidinger r als das Dirhomoëder der Grundgestalt, so ist $2(R) = 131^\circ 41'$; $109^\circ 51'$; $a = 2,1366$; $R = 89^\circ 44'$. Unter den mir bekannten Rhomboëdern steht dieses dem Hexaëder am nächsten.

Die hier angegebenen Winkel beziehen sich ausschliesslich auf die mir von Canaval übergebenen Krystalle. An einigen ausgezeichnet ausgebildeten Krystallen des Hrn. Sectionsrathes v. Gorgey erhielt ich Werthe, welche von den angegebenen nur wenig verschieden sind. Wollte man dieselben jedoch mit den angegebenen combiniren, so würde sich als Mittelwerth für die Kanten der vorherrschenden Gestalt (p) $A = 143^\circ 0'$ und $S = 78^\circ 46'$ herausstellen; wenn A die Axenkante und S die Seitenkante dieser Pyramide bezeichnet. Um die an diesen Krystallen erhaltenen Winkel mit denen des Pyromorphits und Mimetisits zu vergleichen, habe ich die Messungen an Krystallen dieser beiden Species, welche mir vom früheren Direktor des k. k. Hof-Mineralienkabinetes P. Partsch zu Gebote gestellt wurden, ausgeführt. Die gefundenen Winkel sind:

- 1) An einem Braunbleierz von Bleistadt in Böhmen:
 $S = 80^\circ 40'$, $A = 142^\circ 13'$ ($142^\circ 14'$ berechnet).
- 2) An einem Grünbleierz (arsensaures) von Johanngeorgenstadt $S = 79^\circ 56'$, $A = 142^\circ 32'$. An einem zweiten Stück vom gleichen Fundorte fand ich diese beiden Winkel $= 142^\circ 37'$, $79^\circ 56'$ ($79^\circ 44'$ berechnet) und an drei anderen Krystallen $S = 80^\circ 4'$, $79^\circ 44'$ und $80^\circ 43'$.
- 3) An einem Grünbleierzkrystall von Zschopau:
 $S = 80^\circ 11'$, $A = 142^\circ 26'$ (berechnet).
- 4) An einem Grünbleierz (arsens.) aus England:
 $S = 79^\circ 24'$, $A = 142^\circ 45'$ (berechnet).
- 5) Ein Grünbleierz- (Mimetesit) Krystall aus der Wheatley-Grube von Phönixvill in Pennsylvanien, welchen mir Prof. Kenngott zur Bestimmung freundlichst überliefs: $S = 80^\circ 30'$, $A = 142^\circ = 142^\circ 18'$ (berechn.)

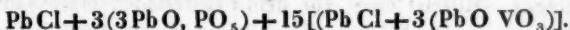
Der leichten Uebersicht wegen mögen diese Gestalten nach der GröÙe der Kanten geordnet folgen:

143° 0'; 78° 46'	Vanadinit	aus Kärnten
142 45 79 24	Grünbleierz (M.)	aus England
142 37 79 44	" "	von Johannegeorgenstadt
142 32 79 56	" "	do.
142 29 80 4	" "	do.
142 26 80 11	" "	von Zschopau
142 18 80 30	" "	von Pennsylvanien
142 14 80 40	Braunbleierz (P.)	von Bleistadt
142 13 80 43	Grünbleierz (M.)	von Johannegeorgenstadt.

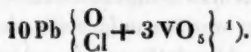
Die früher bekannten Winkel der Axenkanten dieser Pyramiden sind:

	Rammelsberg.	G. Rose.	Haidinger.	Miller.	Haüy.
Vanadinit	142° 30'	—	—	—	—
Pyromorphit	{	142° 15'	142° 12'	142° 12'	141° 47'
		141 3			
Mimetesit		142 7	142 39	141 48	

Nach den Analysen von Rammelsberg entspricht die chemische Zusammensetzung der Formel



Nimmt man nach Kenngott an, daß im Vanadinit das Vanadin mit 5 Aeq. Sauerstoff zu VO_5 verbunden sey, und betrachtet das Chlor als den Sauerstoff vertretenden Bestandtheil, so wäre die Formel des Vanadinit



1) Uebersicht der mineralogischen Forschungen im Jahre 1855 Seite 32; diese Annalen Bd. XCIX, S. 95.

*X. Ueber farbige Reflexion des Lichtes von mattgeschliffenen Flächen bei und nach dem Eintritte einer spiegelnden Zurückwerfung;
von W. Hankel.*

(Mitgetheilt vom Hrn. Verfasser aus den Berichten d. K. Sächs. Gesellschaft d. Wissenschaft)

Es ist bekannt, daß Lichtstrahlen, welche in sehr schiefer Richtung auf eine mattgeschliffene ebene Glasfläche fallen, wie von einer polirten Fläche zurückgespiegelt werden. Dagegen scheint es nicht, als ob dieser Vorgang, namentlich in der Nähe der Gränzwinkel, bei welchen eine deutliche spiegelnde Zurückwerfung einzutreten beginnt, bis jetzt einer genauen Untersuchung unterworfen worden sey; und doch zeigt sich dabei ein meines Dafürhaltens nach interessantes Phänomen, nämlich ein Auftreten farbigen Lichtes durch den bloßen Vorgang der Reflexion auf der bezeichneten Fläche.

Ich will die Erscheinung an einem speciellen Beispiele darlegen. Mittelst eines vor dem Fensterladen eines dunklen Zimmers angebrachten Spiegels wurde ein Bündel Sonnenstrahlen horizontal durch eine verticale Spalte geleitet; die gegenüberstehende Wand, auf welche er sich projecirte, stand von der Spalte 5090^{mm} ab. Hinter der Spalte wurde dann ein Stückchen fein mattgeschliffenes Glas, dessen Rauigkeit nur gering war, so aufgestellt, daß es sich bequem um eine verticale Axe drehen liefs. Als dieses Stückchen Glas eine solche Stellung erhielt, daß es von den Sonnenstrahlen in möglichst geneigter Richtung (fast unter einem rechten Winkel mit dem Einfallslloth) getroffen wurde, so entstand das Spiegelbild sehr nahe dem Orte, wo das directe Licht hinfiel, und erschien so farblos wie das directe Licht. Als jedoch die Glasfläche dergestalt gedreht wurde, daß das Spiegelbild weiter abwich, also der Einfallswinkel gegen das Einfallslloth sich verkleinerte, begann das Licht

sich nach und nach schwach gelblich zu färben, und war bei einer Entfernung von 900^m von dem ursprünglichen Sonnenbilde, die einem Einfallswinkel von 85° entspricht, deutlich gelb. Mit weiterer Drehung des Glases ging das Gelb nach und nach in Orange über, das am deutlichsten bei einer Entfernung von 1180^{mm} vom ursprünglichen Bilde, oder bei einem Einfallswinkel von 83 $\frac{1}{2}$ ° erschien. Bei noch weiterer Drehung ward die Farbe des reflectirten Lichtes immer deutlicher und stärker roth; das Roth hatte meist eine etwas andere Nüance, als das Roth im Spectrum, weil es mit weißem Lichte gemengt war; seine Farbe möchte ich mit hell Feuerroth bezeichnen. Am lebhaftesten und stärksten trat dieselbe bei einer Ablenkung des Bildes von der ursprünglichen Richtung um 1700^{mm} oder bei einem Einfallswinkel von 80 $\frac{3}{4}$ ° ein. Ward nun das mattgeschliffene Glasstück in demselben Sinne noch weiter gedreht, so begann das spiegelnd reflectirte Licht schwächer zu werden; es schien *fast*, als ob die Farbe des gespiegelten Bildes wieder einen gelblichen Ton annähme, namentlich bei einer Ablenkung von 2140^{mm} oder einem Einfallswinkel von 79°. Indefs liefs sich bei der Schwäche des spiegelnd reflectirten Lichtes, das noch dazu auf einem von zerstreut reflectirten Lichte beleuchteten Grunde sich darstellte, nichts Sicheres entscheiden, und ich möchte die unbestimmte Farbe des reflectirten Bildes für ein mit verhältnißmäfsig vielem zerstreuten weissen Lichte gemengtes sehr schwaches Roth halten. Ein spiegelnd reflectirtes Bild war auf dem vom zerstreuten Lichte beleuchteten Grunde überhaupt noch wahrzunehmen bis zu einem Abstände von 3150^{mm} oder bis zu einem Einfallswinkel von 74°.

Als eine gröber geschliffene Fläche an die Stelle der zuvor gebrauchten gesetzt wurde, waren die Erscheinungen ähnlich; nur lagen die Bilder alle näher dem directen, so dafs z. B. das deutlichste Roth bei einer Abweichung von 1430^{mm} oder bei einem Einfallswinkel von 82° sich zeigte; und ebenso lag auch die Gränze des Einfallswinkels, bei welchem überhaupt sich ein Spiegelbild zeigte, näher an

90° als zuvor. Bei noch größerem Schliff waren die beschriebenen Erscheinungen erst sichtbar, als die Einfallswinkel sehr nahe an 90° betrugen. Es können daher diese Erscheinungen dienen, um die Feinheit einer mattgeschliffenen Fläche zu bestimmen.

Die Beschaffenheit der Glasmasse ist gleichgültig; ich habe die Erscheinung dargestellt durch mattgeschliffenes weißes, grünes, rothes Glas, durch mattgeschliffenes Milchglas und Porzellan. Je nach der Feinheit des Schliffes treten die Farben bei verschiedenen Einfallswinkeln auf.

Am besten läßt sich die Erscheinung an sehr wenig mattgeschliffenen Flächen untersuchen, wie z. B. auf dem oben zuerst erwähnten Glase, weil die Uebergänge weiter aus einander liegen.

Stellt man das erste oben genannte Glas so, daß das Licht unter einem Winkel von $80\frac{3}{4}^{\circ}$ auffällt, also das reflectirte Licht am lebhaftesten roth erscheint, bringt das Auge in die Nähe der spiegelnd reflectirten Strahlen, und hält ein Prisma vor dasselbe, so erscheinen in dem zerstreut reflectirten Lichte sämmtliche Farben. Verrückt man dann unter Vorhalten des Prismas das Auge, so daß das spiegelnd zurückgeworfene rothe Licht darauf fällt, so wird das Roth im Spectrum außerordentlich stark strahlend und leuchtend, während an den übrigen Farben keine Aenderung zu bemerken ist. Eine Scheidung des spiegelnd reflectirten rothen und des nach derselben Richtung zerstreut reflectirten Lichtes ist natürlich nicht möglich.

Die Erklärung der vorstehenden Erscheinung liegt sehr nahe; nach meinem Dafürhalten ist die bei einem gewissen Einfallswinkel vorzugsweise eintretende Reflexion des rothen Lichtes nur eine Folge der größeren Wellenlänge desselben; bei dem betreffenden schiefen Auffallen des Strahles wird ein Theil der längeren rothen Wellen von den Rauigkeiten schon spiegelnd reflectirt, während die kleineren Wellen, ich möchte sagen, noch in die Erhöhungen und Vertiefungen hineinfallen. Bei weiterer Schiefe werden dann nicht bloß die rothen, sondern auch noch die orange-

farben, bei noch größerer Schiefe auch die gelben u. s. f., und zuletzt die violetten Strahlen reflectirt; das gespiegelte Bild geht also von Roth durch Orange u. s. w. ins Farblose über.

Um die angeführten Erscheinungen wahrzunehmen, bedarf man aber nicht nothwendig des Sonnenlichtes; die Versuche gelingen ebenfalls mit der Flamme einer Lampe, wenn man das Auge so über ein mattgeschliffenes Glas hält, dafs man die Flamme darin gespiegelt erblickt. Um die Unterschiede, welche durch die gröfsere oder geringere Feinheit des Schliffes entstehen, mit Leichtigkeit zu übersehen, ist es am Bequemsten, auf einem Glasstreifen durch Schleifen mit verschiedenen Pulvern einzelne Stellen von verschiedener Feinheit herstellen zu lassen; wird ein solcher Streifen mit seiner Längsrichtung von rechts nach links auf einen Tisch gelegt, die Lampe so gestellt, dafs z. B. die feinste Stelle ein rothes Bild der Flamme zeigt, so erscheint unter denselben Einfallswinkeln auf der gröbern noch gar kein Bild; giebt eine gröbere Stelle ein rothes Bild, so sind die Spiegelbilder der feineren schon mehr gelblich.

Aber nicht blofs das reflectirte, sondern auch das durch ein mattgeschliffenes Glas mit sehr feinem Schliff hindurchgegangene Sonnenlicht erzeugt ein rothgefärbtes Bild, was wohl auf demselben Grunde beruht, wie das rothe Licht bei der Reflexion, d. h. es werden die längeren rothen Wellen weniger am regelmässigen Durchgange gestört, als die übrigen von kürzerer Wellenlänge. Aehnlich zeigen auch die Versuche mit der Flamme beim durchgehenden Lichte eine rothe Färbung.

Hält man ein fein mattgeschliffenes Glas dicht vor die Flamme einer Argand'schen Lampe, so sieht das Auge in allen Entfernungen hinter demselben die an sich gelblich-weiße Flamme in nicht merklich geänderter Färbung, aber mit nicht scharf begränzten Umrissen. Beträgt die Entfernung des Glases von der Flamme 100^{mm}, so sieht ein dicht hinter dasselbe gestelltes Auge nur einen hellen Schein,

der bei weiterer Entfernung des Auges vom Glase sich etwas bestimmter zusammenzieht; auch erscheint dann die Färbung etwas gelblicher, als die der fern gesehenen Flamme. Entfernt man das matte Glas etwa 1 Meter von der Flamme, so sieht ein hinter demselben, am besten in einem Abstände von 100 bis 200^{mm} befindliches Auge ein ziemlich scharf begränztes Bild der Flamme, das aber jetzt entschieden roth gefärbt ist. Die Glasmasse selbst war, wie ich bemerken will, absichtlich etwas grünlich genommen, um das Resultat um so entschiedener hervortreten zu lassen. Wird das Glas noch weiter von der Flamme entfernt, so erscheint die Flamme dunkler und tiefer roth gefärbt; dabei bildet sich, namentlich wenn das Auge dicht hinter das Glas gestellt ist, ein Lichtkegel von unzähligen durch Interferenz farbig erscheinende Strahlen um die Flamme.

Die rothe Färbung, welche Sonne und Mond annehmen, wenn ihre Strahlen durch eine dunstige Luftschicht dringen, wird sicherlich durch einen ähnlichen Vorgang erzeugt, indem die in der Atmosphäre schwebenden Theilchen die Stelle der Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche des mattgeschliffenen Glases vertreten.

Jedenfalls sind auch bei der Reflexion der strahlenden Wärme von mattgeschliffenen Flächen ähnliche Phänomene zu erwarten und ich werde nicht versäumen, dieselben im nächsten Sommer am Sonnenlichte zu untersuchen.

XI. *Ueber die prismatischen Spectra der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen; von William Swan.*

(*Transact. of the R. Soc. of Edinb. Vol. XXI, Pt. III, p. 411.*)

Die Erscheinungen bei den prismatischen Spectren der Flammen haben die Aufmerksamkeit vieler und vortreff-

licher Forscher beschäftigt. In den meisten Fällen jedoch sind von der Lage der hellen Linien, welche manche dieser Spectra zeigen, keine genaue Messungen gemacht und daher bleibt auf diesem Beobachtungsfelde noch Vieles zu thun übrig. Ich beabsichtige, von Zeit zu Zeit, sowie es meine Muse erlaubt, die Lage der hellen Linien in den Flammenspectren durch Beobachtungen numerisch zu bestimmen, und ich habe die Reihe begonnen mit einer Untersuchung der Spectren der Flammen von Kohlenwasserstoffverbindungen. Bei einer Untersuchung der Erscheinungen an Flammen nehmen die Kohlenwasserstoffverbindungen unsere Aufmerksamkeit zuerst in Anspruch, da sie die wichtigsten der künstlichen Beleuchtungsmittel darstellen; denn es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, daß, mit Ausnahme des Sonnenlichts, die Verbrennung dieser Substanzen die Quelle fast allen Lichts und aller Wärme ist, welche wir zu industriellem und häuslichem Zwecke benutzen. Ueberdies wird man sehen, daß die Spectra der Kohlenwasserstoff-Flammen gewöhnlich merkwürdige Eigenthümlichkeiten zeigen, welche bis jetzt noch wenig Beachtung gefunden zu haben scheinen, welche aber zur Erklärung der allgemeinen Erscheinungen bei künstlichem Licht nützlich zu seyn versprechen.

Untersucht man das Spectrum des hellsten Theils der Flamme einer Oellampe oder Talgkerze, so findet man, daß es keine dunklen Intervalle zeigt, seine Farbe und Helligkeit allmählich von Punkt zu Punkt mit fast ununterbrochener Stetigkeit variirt. Untersucht man jedoch nur das Licht von dem blauen Theil der Flamme, welcher den oberen Theil des Doctes umgiebt, so ist das Resultat ein ganz anderes. Die äußersten rothen und violetten Strahlen werden fast oder ganz unsichtbar und der intermediäre Theil des Spectrums zeigt eine Reihe von hellen Linien, die durch dunkle Zwischenräume getrennt sind¹⁾. Aehnliche Linien

1) Was die Beschreibung der Linien im Spectrum einer Oellampe betrifft, sehe man Fraunhofer (Astron. Abhandlungen 1823, S. 16), Herschel (Edinb. Transact. Vol. IX, p. 455) und Art. *Light* in d. *Encycl.*

finden sich in den Flammen von Alkohol, Aether und Holzgeist. In der Flamme des unreinen Holzgeistes sieht man sie jedoch sehr schwierig, und kaum oder gar nicht sichtbar sind sie in den leuchtenderen Flammen des Terpentinöls und der Steinkohlennaphtha. Bevor ich eine Erklärung dieser Verschiedenheiten gebe, wird es nöthig einige Besonderheiten der Flammennatur voranzuschicken.

Ueber die Natur der Flamme.

Wahrscheinlich verdanken wir Hooke die erste sorgfältige Untersuchung über die Beschaffenheit der Flamme; später wurde sie von Humphry Davy und Prof. Draper studirt¹⁾.

Die Flamme des Steinkohlengases oder einer Talgkerze besteht, wie bekannt, aus mehren mit dem Auge leicht unterscheidbaren Theilen, in welcher die die Flamme ausmachende Substanz sich in sehr verschiedenen Zuständen befindet; man sieht nämlich, 1) einen innern nicht leuchtenden Theil, bestehend aus noch nicht glühenden Gasen, 2) eine blaue konoidische Hülle nahe am Docht oder Brenner, deren Farbe nach oben allmählich in ein glänzendes Gelbweiss übergeht, und 3) einen äusseren Mantel von schwach leuchtender Substanz. Bei sorgfältiger Untersuchung findet man, dafs der blaue Kegel den weissen enthüllt, dafs der blaue allmählich nach oben, und der weisse nach unten dünner wird.

Man hat vorausgesetzt, in dem blauen Theil der Flamme sey der Zutritt des Sauerstoffs hinreichend, um eine vollständige Verbrennung der Gase zu bewirken, so dafs hier in der Kohlenwasserstoff-Flamme eine unmittelbare Erzeugung von Wasser und Kohlensäure stattfinde²⁾. Das helle

Metrop. art. 522). Das Spectrum des Löthrohrkegels ist beschrieben von Fraunhofer (*Brewster Journ. of Science Vol. VII, p. 7*) und von Draper) *Phil. Mag. Vol. XXXII, p. 111*).

1) *Works of Sir Davy, Vol. VI, Lond. 1840.* Draper, über die Erzeugung des Lichts durch chemische Action, *Lond. Phil. Mag. 1848 Vol. XXXII, p. 100.*

2) *Kane's Chemistry p. 289.*

weisse Licht der oberen Flammentheile entspringt, wie Humphry Davy gezeigt, aus der Abscheidung starrer Kohle, welche in der hohen Temperatur, der sie ausgesetzt ist, hell glühend wird, und, wenn sie nicht in Kohlensäure verwandelt wird, in Form von Rauch entweicht.

Der äussere Mantel der Flamme entlehnt sein Licht, nach Prof. Draper, hauptsächlich von glühender Kohlensäure und glühendem Wasserdampf.

Während bei den gewöhnlichen Flammen von Steinkohlengas und Oel sich feste Kohle abscheidet, kann man bekanntlich durch Verbrennung einer Mischung von Steinkohlengas und Luft die Abscheidung der Kohle fast ganz verhüten, und eine rauchlose Flamme erhalten. Meine Aufmerksamkeit wurde zuerst auf den Gegenstand dieses Aufsatzes zufällig gelenkt, als ich eine Gaslampe gebrauchte, wo dieses Ziel auf eine sehr einfache Weise erreicht wird. Da diese Lampe — die Erfindung des Professors Bunsen in Heidelberg — erst neulich in Schottland eingeführt worden ist¹⁾ und ich von ihr einen ausgedehnten Gebrauch zu meinen Versuchen gemacht habe, so wird es zweckmässig seyn, ihre Construction zu beschreiben.

Sie besteht aus einem gewöhnlichen Fledermaus-Gasbrenner („*union*“ or „*bat-wing*“ *gas burner*), welcher, wie insgemein gebraucht, eine flache fächerförmige Flamme liefern würde. Der Brenner ist umgeben von einer 0,4 Zoll im Durchmesser haltenden und etwa 3 Zoll hohen Messingröhre, die dicht unter dem Brenner Löcher hat, welche geöffnet und geschlossen werden können, um so einen regelmässigen Zufluss von Luft zu gestatten. Das fächerförmig aus dem Brenner strömende Gas stösst schief auf die Wände der Röhre, und wird, von diesen zurückgeworfen, wirksam mit der am Boden eintretenden Luft gemischt; und wenn man das Gemisch von Gas und Luft entzündet, brennt es oben aus der Röhre mit einer voluminösen

1) Durch Dr. Robert Ferguson, dessen interessanter Aufsatz über diese Lampe nächstens in den *Transactions of the Royal Scottish Society of Arts* erscheinen wird.

Flamme ohne Rauch. Eine vollständige Vermischung des Gases mit der Luft ist wesentlich für den Erfolg der Vorkehrung, welche versagt, wenn ein flacher Brenner statt des *„union jet“* angewandt wird.

Die Flamme der Bunsen'schen Lampe besteht wenigstens aus zwei verschiedenen Portionen, aus einem etwa zwei Zoll hohen leuchtenden Hohlkegel von starker grünblauer Farbe, und einem etwa sechs Zoll hohen, sehr diffusen äusseren Mantel, der nach Innen röthlich ist und nach Aussen eine blasse Lavendelfarbe besitzt. Auch in dieser Flamme, wie in der gewöhnlichen des Steinkohlengases, allein in viel grösserem Verhältniss, findet ein beständiges Funkeln von gelben Flitterchen statt, herrührend, wie es scheint, von fremder Substanz, die theils in dem Gase, theils und wahrscheinlich noch reichlicher in der in die Röhre eintretenden und sich vor der Verbrennung mit dem Gase vermischenden Luft mechanisch herumschwimmt. Diese Substanz wird beständig durch die Wände der Flamme geschleudert und daselbst auf einen Augenblick glühend¹⁾.

Das Licht der äusseren Flammehüllen entsteht, glaube ich, hauptsächlich von kleinen starren Körpertheilchen, die theils aus der Substanz, theils und öfters, wie bei der Bunsen'schen Lampe, aus der in die Flamme eintretenden Luft herkommen. Die äussere Hülle der Flamme der Bunsen'schen Lampe besitzt so wenig eigne Helligkeit, dass ihre Farbe durch die zufällige Gegenwart fremder Substanzen sehr leicht abgeändert wird. Da die Natronsalze bekanntlich in merkwürdiger Fülle homogenes gelbes Licht erzeugen, so machte ich den folgenden Versuch, um zu ermit-

- 1) Ist die Luft aus irgend einer Ursache *staubig*, so wird dieses Funkeln sehr stark. Wird z. B. der Fußboden gefegt oder in geringer Entfernung von der Lampe ein Stück Holzkohle mit einem Messer gekratzt, so werden kleine Theilchen durch den Luftstrom in die Röhre geführt und es entsteht ein übermässiges Funkeln, welches ein sehr schönes Schauspiel darbietet und zugleich die Ansicht bestätigt, dass das gewöhnliche Funkeln hauptsächlich von durch die Luft herbeigeführten Staubtheilchen veranlasst wird.

teln, eine wie kleine Menge von Materie auf diese Weise nachgewiesen werden könne.

Ein Zehntelgran Kochsalz, sorgfältig gewogen auf einer Waage, die noch 0,01 Gran angab, wurde in 5000 Gran destillirten Wassers gelöst. Zwei vollkommen ähnliche Streifen Platinfolie wurden durch die Bunsen'sche Lampe sorgfältig so lange geglüht bis sie fast aufhörten die Flamme gelb zu färben; denn eine gänzliche Abwesenheit von gelbem Lichte zu erhalten, ist anscheinend unmöglich. Einer der Streifen wurde in die Salzlösung getaucht, der andere in destillirtes Wasser. Die Menge der an dem Streifen haftenden Salzlösung war beträchtlich weniger als $\frac{1}{20}$ Gran. Nachdem beide Streifen bis zur Verdampfung des Wassers über der Lampe gehalten worden, wurden sie gleichzeitig von entgegengesetzten Seiten her in die Flamme gesteckt. Der in der Salzlösung gewesene Streif theilte beständig einem bedeutenden Theil der Flamme eine helle gelbe Farbe mit, leicht unterscheidbar von der, welcher der in reines Wasser getauchte Streif veranlafte. Es ist demnach erwiesen, daß eine Chlornatrium-Portion, die weniger als ein Milliontel-Gran wiegt, noch fähig ist, die Flamme hellgelb zu färben; und da die Aequivalente von Natrium und Chlor sich wie 23 zu 35,5 verhalten, so folgt, daß eine Natrium-Menge von nicht mehr als $\frac{1}{350000}$ Troy-Gran sich in der Flamme noch bemerklich macht. Wenn es möglich wäre, eine Flamme frei vom gelben Lichte zu erhalten, außer dem, welches das Natron im obigen Versuche verursacht, so ist klar, daß eine noch viel kleinere Menge Natrium die Farbe der Flamme sichtbar verändern würde. Es ergibt sich daraus, daß es vieler Vorsicht bedarf, wenn man die Erscheinungen beim Spectrum einer Flamme auf die chemische Constitution des verbrennenden Körpers beziehen will. Denn die hellste Linie im Spectrum einer Kerzenflamme — die gelbe Linie *R* von Fraunhofer¹⁾ — kann mit großem Glanz hervorgebracht werden, wenn man

1) Schumacher's Astronom. Abhandlungen 1823, S. 18.

eine äußerst kleine Menge Salz in eine Flamme bringt, in deren Spectrum diese Linie schwach ist oder gänzlich fehlt. Es fragt sich dann, ob diese Linie in der Kerzenflamme herrühre von der Verbrennung des Kohlen- und Wasserstoffs, aus welchen der Talg hauptsächlich besteht, oder ob sie aus der kleinen Spur von Chlornatrium entspringe, welche in den meisten thierischen Substanzen enthalten ist. In der That, betrachten wir die fast universelle Verbreitung der Natriumsalze und die merkwürdige Energie derselben zur Hervorbringung eines gelben Lichts, so scheint es sehr wahrscheinlich, daß die gelbe Linie *R*, welche in dem Spectrum fast aller Flammen erscheint, jedesmal von der Anwesenheit kleiner Natrium-Mengen herrührt.

Die Ansicht, daß ein großer Theil des Lichts der Flammenhüllen von der zufälligen Gegenwart kleiner Spuren fremder Materie herrühre, kann möglicherweise zur Erklärung gewisser anomalen Farben-Verschiedenheiten dienen, welche man in den Hüllen von Flammen aus der Verbrennung derselben Elemente beobachtet. So enthalten Talg, Steinkohlengas, wasserfreier Alkohol und schwacher Weingeist alle dieselben verbrennlichen Substanzen, Kohle und Wasserstoff, und doch ist die Hülle einer Kerzenflamme hellgelb, die einer Steinkohlengasflamme purpurn, und die von starkem Alkohol und schwachem Weingeist sind sehr bedeutend in Helligkeit verschieden.

Es ist auch wichtig zu bemerken, daß, während die Helligkeit, die man der äußeren Hülle einer Flamme durch Substanzen wie Natron- oder Kupfersalze mittheilen kann, so groß werden kann, daß sie den inneren Flammenkegel verdeckt oder ihn in einigen Fällen ganz unsichtbar macht, ich dennoch beobachtet habe, daß das Licht des blauen Theils der Flamme oder des inneren Kegels an Farbe und Intensität durchaus unverändert bleibt. Der Beweis von dieser sonderbaren Eigenschaft der Flamme wird weiterhin (S. 320) gegeben werden.

Prismatische Zerlegung der Flamme.

Indem ich mir einstweilen eine vollständigere Beschreibung des angewandten Apparates vorbehalte, will ich vorausschicken, was ich rücksichtlich der Spectra der Flammen zu sagen habe, dafs der beobachtete Gegenstand ein schmaler beleuchteter Schlitz war und beobachtet wurde durch ein Glasprima, das vor einem Fernrohr stand, welches auf den Schlitz eingestellt war.

Es ist bereits angegeben worden, das gewisse Kohlenwasserstoffflammen Spectra liefern, die helle Linien getrennt durch dunkle Räume zeigen. In keinem Spectrum sind diese Linien leichter zu beobachten als in dem der Bunsen'schen Gaslampe. Um die Erscheinungen der zu verschiedenen Theilen der Flamme gehörigen Spectren zu unterscheiden, ist es hinreichend, die Flamme hinter einen schmalen Schlitz zu stellen, welcher nicht über 0,2 Zoll hoch ist und durch welchen das Licht zu dem Prisma geht¹⁾. Hebt man die Flamme allmählich hinter dem Schlitz, so wird man zuerst dasjenige Spectrum sehen, welches ausschliesslich von der über den innern Kegel hinausragenden Flammenhülle entspringt. Das Spectrum ist leidlich hell, dehnt sich ohne die mindeste Unterbrechung von der Fraunhofer'schen Linie *C* bis nahe zu der Linie *H* aus, und zeigt durchaus keine helle Linie, aufser der gelben *R*. Diese Linie ist jedoch aufserordentlich flatternd, so dafs sie oft vollständig verschwindet; sie scheint gänzlich herzurühren von den gelben Funkeln, welches in der äufsern Hülle überwiegt. Hebt man die Flamme höher, so dafs man den Gipfel des grünen Kegels zur Ansicht bringt, so kommen vier andere helle Linien zum Vorschein; und wenn man fortfährt die Flamme zu heben, um Licht von immer niedrigeren Theilen zu erhalten, so werden die hellen Linien immer schärfer begränzt, weil die Zwischenräume immer dunkler werden; auch werden einige schwächere Linien sichtbar. Wenn

1) Auch kann man Prof. Draper's sinnreiche Methode des Beobachtens der Flamme durch einen *horizontalen* Schlitz anwenden; siehe *Phil. Mag. Vol. XXXII, p. 106.*

endlich nur Licht von den untersten Theilen der Flamme, wo die äußere Hülle fast ganz verschwindet, durch den Schlitz geht, so werden die hellen Linien so scharf, daß man im Stande ist, ihre Orte fast mit derselben Genauigkeit messend zu bestimmen, welche sich bei Messung der dunklen Linien des Sonnenspectrums erreichen läßt.

Aus der Leichtigkeit, mit welcher sich die Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums erhalten lassen, schloß ich, daß sie für optische Untersuchungen von Nutzen seyn möchten; und bald fand ich auch im Verfolge meiner Versuche, daß sie große Dienste leisten. Ich war daher begierig auszumitteln, ob sie wirklich der Gasflamme angehören oder aus der zufälligen Anwesenheit fremder Substanzen entspringen; da es ja bekannt ist, daß einige Metalle wie Kupfer, bei ihrer Gegenwart in einer Flamme, helle Linien in deren Spectrum hervorbringen. Zu dem Ende verbrannte ich ein Gemisch von Steinkohlengas und Luft successive aus einer eisernen Röhre, einer Glasröhre, einer aus Platinfolie gebildeten Röhre und der messingenen Röhre der Bunsen'schen Lampe; allein immer blieben die Linien unverändert an Zahl und Lage, zum Beweise daß sie gänzlich von der Verbrennung des Gases herkommen und nicht von einer fremden, durch die Lampe herbeigeführten, Substanz.

Ueber die scheinbare Verschiedenartigkeit der Spectra der Kohlenwasserstoff-Verbindungen.

Nachdem wir so die allgemeinen Erscheinungen der Spectra der Kohlenwasserstoffflammen studirt haben, von denen einige continuirliche Spectra, andere unterbrochene zeigen, können wir die Frage vornehmen: Woraus entspringen diese Unterschiede?

Schon Draper hat gefunden, daß ein glühender starrer Körper zwischen Gränzen, die mit der Temperatur variiren, Licht von jeder Brechbarkeit aussendet. Wenn z. B. Kohle in Sauerstoff verbrennt, oder ein Platinstreif durch einen elektrischen Strom bis zur Temperatur 2130° F. er-

hitzt wird, so entsteht ein vollkommen continuirliches Spectrum ohne helle Striche oder dunkle Räume, das sich wenigstens von der Linie *B* bis zur Linie *H* des Sonnenspectrum erstreckt'). Hierdurch vermögen wir zu erklären, weshalb wir in dem Spectrum des blauen Theils der Flamme helle Linien und dunkle Räume sehen, welche in dem Spectrum des hellen inneren Kegels ganz unsichtbar sind. Denn das Licht des inneren Kegels entspringt aus in der Flamme abgesetzter, glühender starrer Kohle, welche, wie wir eben gesehen, ein helles continuirliches Spectrum erzeugen muß. Das Licht dieses Spectrums überstrahlt das verhältnißmäßig schwache der hellen Linien des blauen Theils der Flamme und füllt die dunklen Räume zwischen denselben aus. Ferner sind Linien im Spectrum des blauen Theils der Weingeist- oder der Kerzenflamme leicht zu sehen, während sie in der Flamme des Terpenthinöls oder der Steinkohlennaphtha fehlen, denn die letzteren Körper enthalten so viel Kohle, daß dieselbe sich fast schon am Boden der Flamme abzusetzen anfängt. Der blaue Kegel ist dadurch auf einen äußerst schmalen Ring reducirt, und wie klein auch die Oeffnung sey, durch welche das Licht auf das Prisma übergeht, so ist es doch practisch unmöglich, das Spectrum des blauen Lichts getrennt von dem der glühenden Kohle zu erhalten.

Auf ähnliche Weise können wir erklären, warum im Spectrum des Alkohols Linien sichtbar sind, die in dem eines schwachen Weingeistes oder dem des unreinen Holzgeistes nicht gesehen werden. Die äußere Hülle, wie der innere helle Kegel empfängt das meiste Licht von glühender starrer Substanz und so entsteht ein continuirliches Spectrum, wie bei der Bunsen'schen Lampe gezeigt ward. Nun ist bei der Flamme des schwachen Weingeistes oder des Holzgeistes die äußere Hülle sehr voluminöse und voll entwickelt, woraus am Boden der Flamme eine ungewöhnliche Dicke entspringt. Das Licht von der darin enthaltenen glühenden Substanz hat daher, genau wie das des

1) *Phil. Mag. Vol. XXX, p. 349.*

inneren hellen Kegels, die Wirkung, daß es die hellen Linien des Spectrums unsichtbar macht.

Ueber die Methode, die Spectra der Kohlenwasserstoff-Flammen zu beobachten.

Da die aus dem Licht von glühender Substanz entspringenden continuirlichen Spectra kein unterscheidendes Merkmal darbieten, so folgt, daß man zur Auffindung charakteristischer Erscheinungen für die chemische Constitution der verbrennenden Körper denjenigen Theil der Flamme untersuchen muß, in welchem irgend solide Molecüle, welche abgelagert wurden, sich noch nicht zu Massen versammelt haben können. Dieser Zustand findet sich in dem blauen Theil der Kohlenwasserstoff-Flammen, wo hinreichend Luft zufließt, um die Gase vollständig zu verzehren. Bei Flammen, wie die von Terpenthinöl, $C_{10}H_8$, worin viel Kohle ist, wird es nöthig, die Kohle durch einen künstlichen Zufluß von Luft zu verbrennen. Um dies zu erreichen, die Kohle, ohne intermediäre Abscheidung in starrer Form, in Kohlensäure zu verwandeln, ersann ich zwei Methoden. Die eine bestand darin, die Dämpfe der zu untersuchenden Substanzen in der Bunsen'schen Lampe zu verbrennen; allein diese verwarf ich als unbequem und vielleicht in einigen Fällen selbst gefährlich, da, wäre es nöthig geworden, sehr flüchtige Flüssigkeiten in verschlossenen Gefäßen zu siedern, Explosionen zu fürchten gewesen wären. Die andere bestand einfach darin, mittelst eines feststehenden Löthbrohrs einen Luftstrom durch die Flamme zu leiten. Durch dieses letztere Mittel gelang es mir, die Abscheidung starrer Kohle so vollständig zu verhüten, daß ich bei jeder bisher untersuchten Kohlenwasserstoff-Verbindung Spectra mit hellen Linien und dunklen Räumen erhielt.

Vergleichung der Spectra von Flammen verschiedener kohlenwasserstoffhaltiger Substanzen.

Die von mir untersuchten Kohlenwasserstoff-Verbindungen, welche in der folgenden Tafel aufgezählt sind,

können in zwei Klassen getheilt werden; die eine besteht aus Substanzen, die nur Kohle und Wasserstoff enthalten und C, H , zur allgemeinen Formel haben; die andere aus Substanzen, enthaltend Kohle, Wasserstoff und Sauerstoff, entsprechend der Formel C, H, O .

 C, H

Leichter Kohlenwasserstoff	$C \quad H_2$
Oelbildendes Gas	$C_2 \quad H_2$
Paraffin	$C_{20} \quad H_{40}$
Terpenthinöl	$C_{10} \quad H_8$

 C, H, O

Methylalkohol	$C_2 \quad H_4 \quad O_2$
Alkohol	$C_4 \quad H_4 \quad O_2$
Aether	$C_4 \quad H_8 \quad O$
Methyläther	$C_2 \quad H_6 \quad O$
Glycerin	$C_6 \quad H_8 \quad O_6$
Wallrath	$C_{64} \quad H_{66} \quad O_4$
Kampher	$C_{10} \quad H_8 \quad O$

Wachs

Talg

Steinkohlengas

Steinkohlen-Naphtha

} von unbestimmter
Zusammensetzung.

Der leichte Kohlenwasserstoff war dargestellt durch Erhitzung von essigsaurem Natron mit Kalihydrat und Aetzkalk, und der Methyläther aus Holzgeist und Schwefelsäure. Die Gase wurden gewöhnlich aus einem Platinbrenner verbrannt, unmittelbar nachdem sie durch ein mit Aetzkalk-Stückchen gefülltes Rohr gegangen waren. Das Glycerin, eine schwer zu verbrennende Substanz, wurde in einer Platinkapsel erhitzt. Paraffin, Kampher und Wallrath, welche farblos, krystallinisch und anscheinend rein waren, wurden ähnlichermaassen behandelt, um den S. 314 angeführten Schluss zu verstärken, dass die in den Spectren beobachteten Linien sämmtlich von der Verbrennung von Kohlenwasserstoff-Verbindungen herkommen und nicht

von der Gegenwart fremder Substanzen. Alkohol, Aether und andere Flüssigkeiten wurden aus kleinen Glasflaschen verbrannt und eine Glasröhre mit einem Baumwollen-Docht diente als Brenner.

Das Spectrum der Bunsen'schen Lampe nahm ich als normales und verglich damit das Spectrum jeder der übrigen Flammen, indem ich sie gleichzeitig beobachtete und das Licht beider Flammen durch einen und denselben schmalen Schlitz gehen liefs.

Das Resultat dieser Vergleichung war: dafs in allen den Spectren, erzeugt durch Substanzen von der Form C_nH_m oder der Form $C_nH_mO_p$, die hellen Linien identisch sind. In einigen Fällen zwar sind gewisse sehr schwache Linien, die im Spectrum der Bunsen'schen Lampe vorkommen, nicht sichtbar. Die Helligkeit der Linien variirt mit dem Verhältnifs der Kohle zum Wasserstoff in der verbrennenden Substanz und ist am gröfsten, wo die meiste Kohle vorhanden ist. In den Spectren des leichten Kohlenwasserstoffs, des Holzgeistes und des Glycerins, — Substanzen, welche verhältnifsmäfsig wenig Kohle enthalten, — sind gewisse der schwächeren Linien des Bunsen'schen Spectrums nicht sichtbar; allein alle, die gesehen werden, sind identisch mit den Linien der Steinkohlengas-Flamme. Ich zweifle nicht, dafs die schwächeren Linien wirklich vorhanden waren, und sie nur wegen ihrer schwachen Helligkeit unsichtbar blieben; diefs wird noch wahrscheinlicher durch die Thatsache, dafs in jedem Spectrum die Anzahl der sichtbaren Linien mit der Helligkeit des Lichtes variirt. So verschwinden im Sonnenspectrum oder in dem der Bunsen'schen Lampe die schwächeren Linien, wenn die Intensität des Lichtes vermindert wird.

Die absolute Identität, welche diesernach zwischen den Spectren unähnlicher Kohlenwasserstoff-Verbindungen existirt, ist eine nicht wenig merkwürdige; denn sie beweist 1) dafs die Lage der Linien im Spectrum nicht variirt mit dem Verhältnifs von Kohle und Wasserstoff in dem verbrennenden Körper, wie hervorgeht, wenn man die Spectra

des Lichts vom leichten Kohlenwasserstoffgas CH_4 , ölbildendem Gase C_2H_2 und Terpenthinöl C_{10}H_8 vergleicht; 2) daß die Gegenwart des Sauerstoffs den Charakter der Spectren nicht ändert, da Aether, $\text{C}_4\text{H}_5\text{O}$ und Holzgeist, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ Spectra geben, die identisch sind mit denen von Paraffin $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$ und Terpenthinöl C_{10}H_8 .

In gewissen Fällen wenigstens afficirt die Beimengung anderer Substanzen zu den Kohlenwasserstoffverbindungen die Linien des Spectrums nicht. So habe ich gefunden, daß ein Gemisch von Alkohol und Chloroform mit einer Flamme brennt, die eine sehr leuchtende grüne Hülle hat, — ein charakteristisches Kennzeichen der Anwesenheit des Chlors, — und in deren Spectrum sind keine Linien sichtbar. Facht man indess die Flamme mit dem Löthrohr an, so nimmt das Licht der Hülle ab, und die gewöhnlichen Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums werden sichtbar.

Vergleich des Kohlenwasserstoffspectrum mit dem Sonnenspectrum.

Nachdem ich ermittelt, daß wahrscheinlich alle Substanzen von der Form C_xH_y und $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ beim Verbrennen absolut identische Spectra erzeugen, war ich begierig, ihre Spectra zu vergleichen mit dem der Sonne.

Zu dem Ende versuchte ich zuvörderst das Spectrum der Sonne und das der Bunsen'schen Lampe gleichzeitig zu beobachten, allein die verhältnißmäßige Schwäche des letztern machte diese Vergleichungsart außerordentlich schwierig. Ich beschloß daher die Ablenkungs-Minima der hauptsächlichsten Linien beider Spectra getrennt zu messen; die Zwischenräume der benachbarten kleineren Linien des Sonnenspectrums wurden mittelst eines Mikrometers bestimmt.

Die angewandten Instrumente waren ein Theodolit von Adie und ein sehr schönes Flintglas-Prisma von Secretan in Paris, welches Flächen von vier Quadratzoll Gröfse darbietet und die feinsten Linien der Fraunhofer'schen Abbildung des Sonnenspectrums mit großer Deutlichkeit

zeigt. Den Gebrauch dieser Instrumente verdanke ich Hrn. John Adie und dem Prof. Forbes.

Nachdem das Prisma in die Stellung der Minimum-Ablenkung gebracht worden, wurden die weiterhin angegebenen Brechungs-Indices berechnet nach der Formel:

$$\mu = \frac{\sin \frac{1}{2}(J+A)}{\sin \frac{1}{2}J}$$

wo J der Winkel des Prismas und A die Ablenkung des durchgehenden Lichts.

Ich habe die fünf hellsten Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums durch die Buchstaben $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \zeta$ bezeichnet, und die schwächeren Linien in ihrer Begleitung durch $\beta_1, \beta_2, \gamma_1$ u. s. w. In den Tafeln bezeichnen $A_A, A_\gamma, \mu_A, \mu_\gamma$, u. s. w. respective die Minimum-Ablenkung der Strahlen und den Brechungsindex der Linien A und γ des Sonnen- und des Flammenspectrums.

Eine vergleichende Skizze der Spectra der Sonnenlichts und der Kohlenwasserstoffflammen ist in Fig. 6 Taf. I gegeben, wo a die gelbe Doppellinie von Fraunhofer ist. Ich habe es für zweckmässig erachtet, diese Linie anzugeben, da sie im gewöhnlichen künstlichen Licht fast immer sichtbar ist, obgleich sie, aus schon angeführten Gründen, wie ich glaube, in den Spectren der Kohlenwasserstoff-Verbindungen nicht vorkommt. Dieser Schluss wird bestätigt durch die S. 312 angeführten merkwürdigen Erscheinungen, dass die Natriumsalze der äußeren Hülle der Bunsen'schen Flamme ein so glänzendes gelbes Licht vertheilen, dass dadurch das verhältnissmässig schwache blaue Licht des inneren Kegels verdeckt und fast ganz unsichtbar gemacht wird; während doch das Licht dieses Theils der Flamme ganz unverändert bleibt. Diese merkwürdige Eigenschaft der Flamme lässt sich leicht erweisen, wenn man einen Platinstreif, mit etwas Salz darauf, in die Flamme bringt, während man das Spectrum durch ein Fernrohr beobachtet. So wie das Salz die Flamme erreicht, kommt die Linie R oder a , welche zuvor außerordentlich schwach oder gar nicht sichtbar war, mit grossem Glanz zum Vor-

schein, während die Linien β , γ , δ und ζ ganz unverändert bleiben in Lage, Farbe und Intensität.

Während die Linie a in ihrer Helligkeit äusserst veränderlich ist, sind andererseits die Linien β , γ , ρ und ζ vollkommen constant, und da sie in den Kohlenwasserstoff-Spectren niemals fehlen, so hat man allen Grund zu glauben, dass sie wirklich charakteristisch sind für den verbrennenden Körper. Jenseits a , an der weniger brechbaren Seite, ist eine schwache Spur von rothem Lichte, welche, da sie, wenn das Licht von dem untersten Punkt der Flamme der Bunsen'schen Lampe kommt, so schwach wird, dass sie fast verschwindet, wahrscheinlich von der äusseren Flamme und nicht von dem inneren Kegel her stammt. Die Linie a ist getrennt von β durch einen äusserst dunklen, fast lichtlosen Raum. Die Linie β ist von schwach gelbgrüner Farbe, aber wohlbegrenzt, und begleitet von vier fast aequidistanten Linien β_1 , β_2 etc., welche mit zunehmendem Abstand von β an Helligkeit abnehmen. Nach einem andern sehr dunklen Intervall, folgt die ungemein schöne Linie γ , welche ausserordentlich glänzend ist und eine so durchaus bestimmte Brechbarkeit besitzt, dass sie, wie a , ein vollkommen scharfes Bild von dem das Licht durchlassenden Schlitz giebt. Sie hat eine schwache blau- oder theegrüne Farbe und wird begleitet von einer schwächeren Linie γ_1 . Die nächste Linie δ ist der wenigst gebrochene Rand eines breiten Lichtbandes, welches vier feine Linien enthält. Diese Gruppe, welche eine blasse Aschfarbe besitzt, ist getrennt von γ und ζ durch dunkle Intervalle. Die Linie ζ gehört zu einem glänzenden, aber nicht wohl begrenzten, schön purpurfarbenen Bande, welches von einer schwächeren Linie ϵ begleitet wird.

Ich habe die Minimum-Ablenkungen der Linien a , β , γ , δ und ζ , und auch die der Hauptlinien des Sonnenspectrums vollständig beobachtet und in der Reihe I, Taf. II u. III, S. 333 und 334 angegeben. Aus einer Untersuchung dieser Tafeln ergibt sich, dass während mehre Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums in ihrer Lage fast coincidiren

mit merkwürdigen Linien des Sonnenspectrums, doch in keinem Fall, die Linie *a* ausgenommen, eine genaue Coincidenz stattfindet. Die Beobachtungen scheinen daher eher zu beweisen, daß die *hellen* Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums zusammenfallen nicht mit den *dunklen Linien*, sondern mit den *hellen Räumen* des Sonnenspectrums.

Nachschrift, hinzugefügt seit der Lesung des Aufsatzes.

Aus der wohlbekannten, von Fraunhofer entdeckten Coincidenz der Linie *R* im Lampenspectrum mit *D* im Sonnenspectrum, vereint mit ähnlichen, seitdem beobachteten Erscheinungen, könnte als allgemeines Gesetz der Flammenspectra geschlossen werden, daß ihre hellen Linien immer zusammenfallen mit dunklen des Sonnenspectrums.

Das Resultat der bevorstehenden Untersuchung ist offenbar einem solchen Schlusse ungünstig. Beim Veröffentlichenden von Beobachtungen, die einen Gegenstand von so vielem Interesse und solcher Wichtigkeit betreffen, war ich bemüht, wo möglich keinen Zweifel an der Richtigkeit derselben zu hinterlassen. Seit der Lesung jenes Aufsatzes habe ich eine ausgedehntere Reihe von Versuchen angestellt und dabei die Lage aller hellen Linien, die ich im Kohlenwasserstoff-Spectrum entdecken konnte, mit mehr oder weniger Genauigkeit bestimmt. Es schien mir wünschenswerth, diese Versuche, nebst einem Abriss der Beobachtungsmethode, dem vorstehenden Aufsatz anzuhängen.

Beobachtungsmethode.

Der zum Messen der Ablenkung der gebrochenen Strahlen benutzte Theodolit *A* (Fig. 7 Taf. I) hat einen Limbus von 7,5 Zoll Durchmesser, mit zwei 10" ablesenden Nonien und einem Fernrohr *B* von 1,6 Zoll Apertur und einem Paralleldraht-Mikrometer. Die Platte, welche das Prisma *P* trug, war, um dessen Seiten senkrecht gegen den getheilten Kreis zu stellen, mit Schrauben versehen und über dem Mittelpunkt des Theodolits angebracht, und, um eine Pa-

rallelaxe zu vermeiden, wählte ich als zu beobachtenden Gegenstand einen äußerst schmalen Schlitz, der im Brennpunkt des Objectivs eines 30zölligen Fernrohrs *CL*, das somit als Collimator diente ¹⁾, befindlich war. Das Fernrohr ruhte in *Y*'s auf einem soliden gusseisernen Stativ, welches auch den Theodoliten trug, so daß der Collimator eine sehr unveränderliche Lage gegen den Theodoliten bewahrte, wenn auch der Fußboden des Beobachtungszimmers sich verzog. Der Nullpunkt des Kreises erwies sich ungemein constant. Vor der Collimatorlinse wurde ein Diaphragma mit einem verticalen Schlitz aufgestellt, so daß die Apertur in der Refractionsebene auf 0,4 Zoll begrenzt war und somit nur ein fast centrales Strahlenbündel auf das Prisma fallen konnte. Jeder Fehler, welcher entweder aus einer unvollkommenen Einstellung des Collimators auf den Brennpunkt oder aus einem mangelhaften Aplanatismus seiner Linse entstehen mochte, war hierdurch möglichst verhütet.

Während das Prisma stets auf die Lage der Minimum-Ablenkung eingestellt war, wurden die Ablenkungen der Strahlen erst rechts, dann links beobachtet, so daß der Unterschied der Ablesungen der Nonien in den beiden Lagen des Prismas das Doppelte der Minimum-Ablenkung der gebrochenen Strahlen angab.

Der Winkel des Prismas wurde ermittelt, indem man es erst mit seiner Kante gegen das Objectiv des Fernrohrs stellte, wie Fig. 8 Taf. I zeigt, wo *ABC* das Prisma und *T* das Fernrohr ist. Die das Prisma tragende Platte war fest mit dem Fernrohr verbunden, so daß, wenn letzteres bewegt wurde, ersteres sich mitbewegte, und, wenn es ungestört blieb, die Neigung seiner Flächen *AB* und *AC* gegen die Collimationslinie des Fernrohrs auch ungeändert blieb. Dann wurde das Fernrohr gewendet bis das Bild des beleuchteten Collimator-Schlitzes, gesehen durch Reflexion successiv in den beiden Flächen des Prismas, zur Coïnci-

1) Ich habe diese Beobachtungsweise beschrieben in meinem Aufsatz über die ordentliche Brechung des Kalkspaths, *Edinb. Transact. Vol. XVI.*

denz mit den Fäden des Fernrohrs gebracht war; bei jeder Coincidenz wurden die Nonien abgelassen. Der Unterschied der Ablesungen gab den doppelten Winkel des Prismas. Denn, wenn *DGJ* und *FHK* die Bahn der reflectirten Strahlen vorstellen, müssen, da das Fernrohr auf den Brennpunkt eingestellt worden, *GJ* und *HK* parallel seyn. Da nun *DE* und *EF* während der Beobachtung successive in einer und derselben Richtung, nämlich in der parallel zum Collimator ausfahrenden Strahlen, liegen, so folgt, daß das Fernrohr um den Winkel *DEF* gedreht worden seyn muß. Der Unterschied der Ablesungen ist folglich *DEF* oder zwei Mal *BAC*.

Um die Einstellung des Collimators auf den Brennpunkt zu prüfen, habe ich zwei Beobachtungsreihen über den Winkel des Prismas angestellt, die in Taf. I angegeben sind. Die Reihe I ist mittelst des Collimators ausgeführt, die Reihe II mittelst eines bestimmten Punkts am Thurm der 2240 Fuß entfernten St. Stephanskirche, wobei die Parallaxe, herrührend von einem Unterschiede in der Richtung der auf die beiden Flächen des Prismas fallenden Strahlen, keinen über 4" gehenden Fehler in dem gemessenen Winkel verursachen konnte.

Diese Resultate zeigen durch ihre volle Uebereinstimmung, daß jeglicher Mangel an Parallelismus bei den zum Collimator ausfahrenden Strahlen, der aus einer unvollkommenen Einstellung auf den Brennpunkt entsprungen wäre, nicht merklich auf die Beobachtungen der absoluten Ablenkung der gebrochenen Strahlen hatte einwirken können. Ich muß auch bemerken, daß da der Apparat, während der Beobachtung des Kohlenwasserstoff- und des Sonnenspectrums, ungeändert blieb, ein Mangel an Parallelismus bei den auf das Prisma einfallenden Strahlen, er mochte zufällig aus unvollkommener Einstellung des Collimators oder nothwendig aus unvermeidlichem Mangel an vollkommenem Achromatismus seiner Linse entspringen (denn jede dieser Ursachen könnte die scheinbare Richtung des beobachteten Gegenstandes abändern, wenn der auf das Prisma fallende

Strahlenbündel nicht genau central wäre) die bei beiden Spectren beobachteten Ablenkungen gleichmäfsig afficirt haben würde. Die Genauigkeit der Beobachtungen, als blofse Vergleiche der relativen Lagen der Linien beider Spectra in der Brechbarkeitsscale, würde demnach ganz un gefährdet bleiben.

Ich habe jedoch durch wirkliche Versuche ermittelt, dafs die Beobachtungen der *absoluten* Ablenkung nicht merklich durch einen Mangel an Achromatismus der Linse des Collimators haben afficirt werden können. Nachdem ich die Fäden des Fernrohrs genau mit dem Bilde des Collimatorschlitzes in Coincidenz gebracht hatte, beleuchtete ich den Schlitz abwechselnd mit den äufsersten rothen und den äufsersten violetten Strahlen des durch ein Flintglas-Prisma gebildeten Sonnenspectrums. Ich fand, dafs das Bild des Schlitzes seine scheinbare Lage dadurch nicht im Mindesten wahrnehmbar veränderte, so dafs, während die Beleuchtung vom Roth zum Violetten übergang, die Fäden fortdauernd den Schlitz mit vollkommener Genauigkeit halbirten.

Da das Spectrum der Bunsen'schen Lampe so schwach ist, dafs die Fäden des Fernrohrs auf allen Linien, ausser den hellsten, unsichtbar sind, so war es nöthig sie zu beleuchten; allein bald fand ich, dafs Beobachtungen mit einem beleuchteten Felde, wegen der geringen Helligkeit des Spectrums, beinahe unausführbar sind, und daher war ich genöthigt mit beleuchteten Fäden auf einem dunklen Felde zu beobachten. Die Vorrichtung zur Beleuchtung der Fäden, welche ich ersann, ist so einfach und erwies sich so erfolgreich, dafs ich wage sie zu beschreiben, in der Hoffnung, sie werde auch bei ähnlichen Untersuchungen nützlich befunden werden. In die Seite der Röhre, in welcher sich das Ocularstück verschiebt, an einem Punkt zwischen der Feld-Linse (*field lens*) des Ocularstücks und den Fäden *m*, wurde ein Loch *a* eingebohrt (siehe Fig. 9 Taf. I) und darauf eine Lampe *L*, versehen mit einer Sammel-Linse *c* und einem konischen Rohr mit kleiner Oeffnung *e*, durch welche allein Licht hindurch gelassen wurde,

mit dem Fernrohr verknüpft, so daß das aus dem konischen Rohr tretende und in das Loch des Ocular-Rohrs eindringende Licht *rr* die Axe des Fernrohrs unter einem Winkel von etwa 70° schneiden und die Fäden *w* auf der dem Auge zugewandten Seite beleuchten mußte, während der Rest des Feldes vollkommen dunkel blieb. Durch geringe Verschiebung der Lampe konnte die Beleuchtung der Fäden bis zur äußersten Feinheit ajustirt und der Helligkeit der zu untersuchenden Portion des Spectrums angepaßt werden.

Ungeachtet die Beleuchtung der Fäden aufs sorgfältigste ajustirt wurde, fand ich doch die Beobachtung der schwächeren Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums äußerst schwierig. Die Helligkeit der Linien im Spectrum der Bunsen'schen Lampe, wird indess beträchtlich verstärkt, wenn man die Flamme mittelst des Löthrohrs ansacht; ich fand es nützlich drei Flammen (*jets*) hintereinander anzuwenden, so daß das vereinte Licht von drei Löthrohr-Kegeleln auf das Prisma fiel. Dieser Apparat, welcher zum Nachweise der schwächeren Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums nützlich ist, läßt sich leicht construiren, wenn man aus einer etwa 0,2 Zoll weiten Glasröhre drei Löthrohr-Spitzen bildet, diese neben einander in einem durchbohrten Kork steckt und den Kork wiederum in ein kurzes Stück einer weiteren Röhre, deren anderes Ende verschlossen ist durch einen zweiten Kork, verbunden mit einem biegsamen Rohr, welches den Luftstrom eines feststehenden Löthrohrs (*table blowpipe*) herbeiführt.

Durch gleichzeitige Beobachtungen habe ich auch das Spectrum der durch einen Sauerstoffstrom angefachten Bunsen'schen Lampenflamme verglichen mit dem, welches durch das dreifache Luft-Löthrohr erhalten wird. Die Linien waren in beiden Spectren fast gleich hell, und weder in Anzahl, noch in Lage verschieden.

Zu den Beobachtungen der Reihe I, Taf. II und III gebrauchte ich ein Ocularstück, das 11 Mal vergrößerte; später vertauschte ich es gegen eins von 21 maliger Vergröße-

fsierungskraft und mit diesem wurde die Reihe II angestellt.

Vergleichung des Kohlenwasserstoffs- und des Sonnenspectrums.

Da die zweite Beobachtungsreihe mit einer stärkeren Vergrößerungskraft und, in mancher Beziehung, unter günstigeren Umständen als die erste angestellt wurde, so muß sie als die zuverlässigere betrachtet werden. Indefs stimmen die Resultate beider so gut überein, daß jede weitere Genauigkeit, die etwa erlangt worden wäre, wenn man die wahrscheinlichen Fehler beider Reihen und das wahrscheinlichste Resultat ihrer Combination ermittelt hätte, schwerlich die Mühe der nöthigen Rechnung belohnt haben würde. Ich habe es daher für hinreichend erachtet, allen Beobachtungen ein gleiches Gewicht zu geben und aus der Gesammtheit derselben das arithmetische Mittel zu ziehen. Da die mittleren Resultate beider Reihen und die Anzahl der Beobachtungen in jeder für sich in den Tafeln angegeben sind, so ist der Leser im Stande, sich über die wahrscheinliche Genauigkeit der aus der Combination beider Reihen hervorgehenden End-Bestimmungen ein Urtheil zu bilden. Fig. 6 Taf. I ist eine graphische Construction der Beobachtungen in den Tabellen II und III; die Linien wurden vom Kupferstecher gezogen durch Punkte, die ich nach dem Maafsstabe von einem Zoll auf 2200" auf der Platte angedeutet hatte. Ich habe ermittelt, daß die Fehler in der Lage dieser Linien nur in einem Fall 0,01 Zoll (entsprechend 22") und im Allgemeinen viel weniger betragen ¹⁾; so daß die Spectra in der Figur mit leidlicher Treue wiedergegeben sind.

Außer den Beobachtungen des Kohlenwasserstoffs- und des Sonnenspectrums in Tabelle II, wo die Ablenkung jeder Linie beider Spectra für sich durch den Theodolit oder das Mikrometer bestimmt wurde, habe ich auch gleich-

1) Natürlich gilt das nur von dem Original, das übrigens in Fig. 6 Taf. I sorgfältig copirt worden ist, nur etwas weniger breit. (P.)

zeitige Beobachtungen über die Spectra des Sonnenlichts und des ölbildenden Gases angestellt. Das Gas wurde durch Erhitzung von Alkohol und Schwefelsäure dargestellt und durch Waschflaschen, die Aetzkali und Schwefelsäure enthielten, zu einem Gasbehälter geleitet, aus welchem es durch ein mit Aetzkalkstückchen gefülltes Rohr zu einer Platinspitze ging, an welcher es verbrannt wurde.

Die Linien im Spectrum des ölbildenden Gases sind sehr deutlich, und ohne Hülfe des Löthrohrs gut sichtbar; allein wie die Linien der übrigen Kohlenwasserstoff-Spectra sind sie nicht hell genug, um bei Projection auf das Sonnenspectrum gesehen zu werden, sobald man letzteres nicht so geschwächt hat, daß seine Linien verschwinden. Es gelang jedoch die Spectra gleichzeitig zu beobachten, als ich Sonnenlicht, welches auf die eine Hälfte eines schmalen Schlitzes fiel, auffing und den ganzen Schlitz mit der Flamme des ölbildenden Gases beleuchtete. Das Gasspectrum erschien dann dicht über dem der Sonne und die *helleren* Linien in ihm waren gut sichtbar, besonders wenn die Flamme durch das Löthrohr angefacht wurde. Die in Tabelle V gegebenen Intervalle der Linien des Gasspectrums und der nächsten Linien des Sonnenspectrums wurden mit dem Mikrometer gemessen bei einer Vergrößerung von 21; die Beobachtungen der helleren Linien β , γ und δ stimmen mit denen der Tabelle III wohl überein.

Die Linie α war im Spectrum des ölbildenden Gases selten sichtbar; sie erschien nur momentan, was die schon geäußerte Meinung bestätigt, daß sie nicht eigentlich den Kohlenwasserstoff-Spectris angehört. Zu den für diese Meinung schon angeführten Gründen, will ich hier noch hinzufügen, daß ich sie in den Flammen des Kohlenoxyds und des leichten Kohlenwasserstoffs beständig nicht vorfand ¹⁾. Die stete Unsichtbarkeit einer so glänzenden Linie

1) Ich habe gefunden, daß die erhitzte Luftsäule, welche von der Flamme einer Weingeistlampe mit gesalzenem Dochte aufsteigt, die äußere Hülle der Flamme der Bunsen'schen Lampe am kräftigsten gelb färbt. Diese Wirkung ist scheinend beschränkt auf den äußeren oder oxydirenden

des Spectrums, verbunden mit ihrem fast instantanen Erscheinen bei langen Zwischenzeiten — denn sie erschien manchmal auf einen Augenblick — bewies zur Genüge, daß sie nur von fremder, zufällig in die Flamme gerathener Substanz herstammte.

Aus einer Untersuchung entweder der Tabelle IV oder der Figur 6 Taf. I geht hervor, daß gewisse Linien im Kohlenwasserstoff-Spectrum beinahe dieselbe Stelle in der Brechbarkeitsscale einnehmen wie die dunklen Linien im Sonnenspectrum. Es sind die Linien α , γ , δ , und ζ , welche mehr oder weniger genau mit den Linien D , b_2 , F_1 und G zusammenfallen. Die erste dieser Coincidenzen ist längst bekannt, schon von Fraunhofer entdeckt¹⁾; und ähnliche merkwürdige Relationen giebt es, wie seitdem Sir David Brewster entdeckte²⁾, zwischen gewissen Linien des durch »flammenden Salpeter« hervorgebrachten Spectrums und den entsprechenden Linien des Sonnenspectrums.

Aus diesen sonderbaren, in so vielen verschiedenen Fällen vorkommenden Coincidenzen, könnte man die Folgerung ziehen, daß *alle* hellen Linien der Flammenspectra zusammenfallen mit dunklen Linien des Sonnenspectrums: und die außerordentliche Nähe der Linien γ und b_2 , δ , und F , ζ und G (siehe Tabelle IV) könnte auf den ersten Blick einen solchen Schluss zu bestätigen scheinen. Denn man könnte sagen, daß so nahe Uebereinstimmungen in den beobachteten Ablenkungen auf eine absolute Identität hindeuteten, da die kleinen Unterschiede bloßen Beobach-

theil der Flamme, wo kein Ueberschuss von Wasserstoff ist, um das Chlornatrium zu zersetzen. Der Versuch ist interessant, da er zu beweisen scheint, daß das gelbe Licht durch ein bloßes Glühen, ohne wirkliche *Verbrennung* von Natrium, hervorgebracht werden kann.

1) Schuhmacher's *Astronomische Abhandlungen* 1823, S. 29. Siehe auch Brewster's *Edinb. Journal of Science*, Vol. VIII, p. 7. — Neuerlich hat Hr. Foucault diese Resultate bestätigt durch die gelbe Doppellinie, die im Spectrum des Volta'schen Bogens zwischen Holzkohlen-Elektroden sichtbar ist. Siehe auch De la Rive's *Traité de l'électr.* T. II. p. 322.

2) *Report of British Association*, 1842, p. 15.

tungsfehlern zugeschrieben werden könnten. Man wird indeß sehen, daß die beobachteten Ablenkungen der Linien b_2 und γ um nicht weniger als $40''$ verschieden sind, was ganz jenseits der Summe der wahrscheinlichen Fehlergrößen bei der Beobachtung dieser Linien liegt, da ich dieselbe nur zu etwa $5''$ gefunden habe, die Coincidenz derselben beweist sich hiernach als sehr unwahrscheinlich.

Allein jeder übrigbleibende Zweifel hieran wird vollständig entfernt durch die in Tabelle V gegebenen gleichzeitigen Beobachtungen der Spectra des Sonnenlichts und des ölbildenden Gases, wo die mikrometrische Messung des Zwischenraums der Linien b und γ nur $11''$ abweicht von der durch die Theodolit-Beobachtungen erhaltenen. In der That wurde, bei gleichzeitiger Anschauung der Spectra, *gesehen*, daß die helle Linie γ zusammenfiel, nicht mit der dunklen Linie b_2 , sondern mit dem hellen Raum unmittelbar dahinter. Schließen wir die Linie a aus, welche ich, aus schon hinreichend angegebenen Gründen, als nicht zum Kohlenwasserstoff-Spectrum gehörig betrachte, so findet sich keine der übrigen zwölf Linien, die ich in diesem Spectrum beobachtet habe, nahe bei einer deutlichen dunklen Linie des Sonnenspectrums, mit Ausnahme der Linien γ , δ , und ζ , welche nahe an b_2 , F_1 und G fallen. Von diesen nun, wie außer Zweifel gesetzt wurde, coincidirt γ nicht mit b_2 , sondern mit einem hellen Raum in deren Nähe; und aus den gleichzeitigen Beobachtungen der Spectra des Sonnenlichts und des ölbildenden Gases, so wie aus den Resultaten der Theodolit-Beobachtungen, glaube ich, daß auch die übrigen *hellen* Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums coincidiren nicht mit *dunklen Linien*, sondern mit *hellen Räumen* des Sonnenspectrums.

Zufolge der oben genannten Thatsache, daß die Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums Orte einnehmen, wo im Sonnenspectrum keine deutlichen dunklen Linien vorkommen, scheint ein directer Vergleich der Spectra durch gleichzeitiges Beobachten fast unmöglich zu seyn; denn sollen die schwächeren Linien des Kohlenwasserstoff-Spectrums sicht-

bar werden, muß man das Sonnenspectrum so schwächen, daß die feineren Linien desselben verschwinden. Andererseits würde, wenn man einen vollständigen Vergleich der beiden Spectra durch wirkliche Messung mit dem Theodolit unternehmen wollte, die Bestimmung der feinsten Linien des Sonnenspectrums eine furchtbare Arbeit darbieten. Denn erwägt man, daß Fraunhofer auf seiner Zeichnung des Sonnenspectrums 350 Linien angegeben hat, während Sir David Brewster mittelst sehr vortrefflicher optischer Hilfsmittel beobachtet hat, daß das Sonnenspectrum »getheilt ist in mehr als 2000 sichtbare und leicht erkennbare Portionen, die durch mehr oder weniger markirte Linien von einander getrennt sind«¹⁾, so folgt, wenn wir 5° für die Winkel-Dispersion der äußersten Strahlen des Spectrums annehmen, daß der Zwischenraum zwischen den von ihm beobachteten Linien durchschnittlich nur $9''$ beträgt. Es würden daher äußerst feine Theodolit-Messungen erforderlich seyn, um zu entscheiden, ob irgend eine helle Linie des Flammenspectrums zusammenfalle oder nicht mit einer oder der andern von den zahllosen feinen Linien des Sonnenspectrums; und selbst wo eine Coincidenz ermittelt wäre, könnte sie leicht einem Zufall zuzuschreiben seyn, gerade wie ein Doppelstern bloß optisch doppelt seyn könnte und es nicht nothwendig physisch zu seyn brauchte.

In Fällen jedoch, wo eine merkwürdige analoge Configuration zweier Liniengruppen, neben einer genauen Coincidenz, vorhanden ist, wie zwischen den Doppellinien *a* und *D*; und noch specieller, wo wir das auffallende Phänomen der optischen Superposition von Spectral-Linien wirklich sehen, da wird der Eindruck eines physischen Connexes zwischen zwei Gruppen unwiderstehlich.

Die Coincidenz von γ , der glänzendsten Linie des Kohlenwasserstoff-Spectrums, mit dem hellen Raum dicht hinter b_2 — der stärkst gebrochenen Linie einer Gruppe, welche, mögen wir die sonderbare Configuration oder die Stärke der sie zusammensetzenden Linien betrachten, viel-

1) *Edinb. Transact. Vol. XII, p. 528.*

leicht die merkwürdigste des Sonnenspectrums ist, — ist eine Erscheinung, welche Beachtung verdient, da auch sie wahrscheinlich auf irgend eine physische Relation hindeutet.

Zum Schlufs will ich bemerken, dafs das Kohlenwasserstoff-Spectrum wegen der Leichtigkeit, mit der man es mittelst der Bunsen'schen Lampe erhält, und wegen des bestimmten und leicht identificirbaren Charakters seiner Linien, durch diese Linien nützlich seyn kann bei optischen Untersuchungen, wo, aus irgend einer Ursache, kein Sonnenlicht angewandt werden kann. Aus Tabelle IV wird man nämlich ersehen, dafs, für die meisten practischen Zwecke, die Linien α , γ , δ_3 und ζ als identisch betrachtet werden können mit D , b_2 , F_1 und G des Sonnenspectrums; ein Fehler im Brechungsindex berechnet in dieser Annahme afficirt nur die vierte oder fünfte Decimalstelle.

Tabelle I. Beobachtungen des Winkels am Prisma.

Reihe I.		Reihe II.		Gesamtzahl der Beobachtungen.	Mittel aus allen Beobachtungen.
Anzahl der Beobachtungen.	Mittel aus d. Beobachtungen.	Anzahl der Beobachtungen.	Mittel aus d. Beobachtungen.		
5	60° 0' 15"	3	60° 0' 18"	8	60° 0' 16"

Tabelle II. Beobachtungen des Sonnenspectrums.

Linien des Spectrums.	Reihe I.		Reihe II.		Unterschied der Mittel I und II.	Minimum - Ablenkung. Gesamtzahl der Beob- achtungen.	Mittel aller Beobachtungen.
	Anzahl der Beobach- tungen.	Mittel I.	Anzahl der Beobach- tungen.	Mittel II.			
<i>A</i>	3	47° 20' 27"	3	47° 20' 21"	0' 6"	6	47° 20' 24"
<i>α</i>	2	47 29 54	4	47 30 2	0 8	6	47 29 59
<i>B</i>	2	47 39 52	3	47 39 51	0 1	5	47 39 51
<i>C</i>	2	47 50 22	3	47 50 10	0 12	5	47 50 12
<i>C₁*)</i>			1	48 0 50		1	48 0 50
<i>D</i>	2	48 18 15	4	48 18 12	0 3	6	48 18 13
<i>E</i>	2	48 55 24	4	48 55 26	0 2	6	48 55 25
<i>b</i> **) <i>b₁</i>	4	49 1 45	5	49 1 44	0 1	9	49 1 45
<i>b₂</i>	2	49 2 37	1	49 2 35	0 2	3	49 2 36
<i>F</i>	2	49 2 55	3	49 2 56	0 1	5	49 2 55
<i>F₁*)</i>	2	49 29 9	3	49 29 19	0 10	5	49 29 15
<i>G</i>	2	50 35 2	4	49 49 2		4	49 49 2
<i>H</i>	1	51 34 50	3	50 35 5	0 3	5	50 35 4
			6	51 34 43	0 7	7	51 34 44
				Reihe I.	Reihe II.		
				53°, 3 F.	64°, 2 F.		
				"	62, 5		
				Mittel. Barometerstand	29", 98.		
				30", 21			

*) Mit *C₁* und *F₁* sind hier sehr starke Linien bezeichnet, die dicht bei den Fraunhofer'schen Linien *C* und *F* liegen.
 **) Fraunhofer bezeichnet mit *b* die beiden stark gebrochenen Linien einer merkwürdigen Gruppe, die in seiner Abbildung des Sonnenspectrums durch drei starke Linien dargestellt ist. Ich habe diese Linien nach Ordnung ihrer Brechbarkeit mit *b₁*, *b₂* und *b₃* bezeichnet. — Am 20. Mai etwa 7^h 10' Abends, als die Sonne schon niedrig am Horizont stand, aber frei von Wolken, sah ich, bei 21maliger Vergrößerungskraft, die Linie *b₂* sehr fein, aber deutlich doppelt, so daß also die Gruppe aus vier Linien besteht.

Tabelle III. Beobachtungen des Kohlenwasserstoff-Spectrums.

Linien des Spectrums.	Reihe I.		Reihe II.		Unterschied der Mittel I und II.	Minimum - Ablenkung.	
	Anzahl der Beobach- tungen.	Mittel I.	Anzahl der Beobach- tungen.	Mittel II.		Gesamtzahl der Beob- achtungen.	Mittel aller Beobachtungen.
α	5	48° 18' 14"	2	48° 18' 13"	0' 1"	7	48° 18' 14"
β	3	48 32 9	6	48 32 7	0 2	9	48 32 7
β_1			9	48 35 12		9	48 35 12
β_2			9	48 37 50		9	48 37 50
β_3			9	48 40 10		9	48 40 10
γ	9	49 3 35	4	49 3 31	0 4	13	49 3 34
γ_1			9	49 6 23			
δ	2	49 41 58	6	49 41 58	0 0	8	49 41 58
δ_1			9	49 44 48		9	49 44 8
δ_2			9	49 46 37		9	49 46 37
δ_3			9	49 48 41		9	49 48 41
ϵ			4	50 27 54		4	50 27 54
ζ	3	50 35 37	6	50 35 28	0 9	9	50 35 33

Reihe I. Reihe II.
 Mitteltemperatur des Prisma 62° 6 F.
 " 60° 4
 Mittl. Barometerstand 29° 56.

Tabelle IV. Vergleichung beisammenliegender Linien im Sonnen- und Kohlenwasserstoffspectrum.

Sonnen-spectrum.		Kohlenwasserstoffspectrum.		
Ablenkung A .	Brechungsindex μ .	Ablenkung A .	Brechungsindex μ .	
D	$48^{\circ} 18' 17''$	α	$48^{\circ} 18' 14''$	$A_{\alpha} - A_D$
b_2	$49^{\circ} 2' 55''$	γ	$49^{\circ} 3' 34''$	$A_{\gamma} - A_D$
F_1	$49^{\circ} 49' 2''$	δ_2	$49^{\circ} 48' 41''$	$A_{F_1} - A_{\delta_2}$
G	$50^{\circ} 35' 4''$	ζ	$50^{\circ} 35' 28''$	$A_{\zeta} - A_G$
				$\mu_{\alpha} - \mu$
				$\mu_{\gamma} - \mu_{b_2}$
				$\mu_{F_1} - \mu_{\delta_2}$
				$\mu_{\zeta} - \mu_G$
				0,000004
				0,000110
				0,000058
				0,000079

Tabelle V. Beobachtungen am Spectrum des äthyliden Gases.

Minimum-Ablenkung von Linien des Sonnenspectrums aus Tabelle II.		Zwischenräume von Linien im Sonnen- und Gas- spectrum, gemessen mit dem Mikrometer.		Minimum-Ablen- kungen.
		Zahl der Beob- achtungen.		
A_D	$48^{\circ} 18' 13''$		$14' 10''$	A_{β}
		4	4	A_{β_1}
		4	4	A_{β_2}
		3	3	A_{β_3}
		3	3	A_{γ}
A_b	$49^{\circ} 1' 45''$	3	3	A_{γ_1}
		3	3	A_{δ}
A_r	$49^{\circ} 29' 15''$	3	3	A_{δ_1}
		1	1	A_{δ_2}
				$48^{\circ} 32' 23''$
				$48^{\circ} 35' 23''$
				$48^{\circ} 38' 24''$
				$48^{\circ} 40' 50''$
				$49^{\circ} 3' 23''$
				$49^{\circ} 6' 18''$
				$49^{\circ} 41' 59''$
				$49^{\circ} 49' 44''$

XII. Ueber die Capillarphänomene; von E. Desains.

(*Compt. rend. T. XLIII, p. 1077.*)

In einer früheren Arbeit berechnete ich das Volum des Meniskus, welcher das Quecksilber in einer Glasröhre begränzt, und verglich die Resultate der Rechnung mit den zahlreichen und genauen Versuchen des Hrn. Danger¹⁾; darauf maafs ich selbst und berechnete den Pfeil des Meniskus, welcher das Wasser in Glasröhren von verschiedenem Durchmesser begränzt. In beiden Fällen fand ich die grösste Uebereinstimmung zwischen der Theorie und der Erfahrung.

Seitdem studirte ich auch andere Capillarphänomene und die Messungen, welche ich machte, stimmten alle mit Laplace's Theorie. Diefs Resultat ist es, welches ich heute der Akademie vorzulegen die Ehre habe.

1. Betreffend das Quecksilber, maafs ich mit dem Sphärometer die Dicke mehrer auf ein Planglas gebrachter Tropfen. Einige dieser Messungen ziehe ich hier aus meiner Abhandlung aus:

Halbmesser der Tropfen	Dicken		Unterschiede
	berechnet	beobachtet	
7 ^{mm} ,00	3 ^{mm} ,551	3 ^{mm} ,569	— 0 ^{mm} ,018
9 ,00	3 ,620	3 ,652	— 0 ,032
11 ,75	3 ,627	3 ,638	— 0 ,011
27 ,25	3 ,548	3 ,518	+ 0 ,030
49 ,50	3 ,511	3 ,492	+ 0 ,019.

2. Betreffend das Wasser, maafs ich seine Erhebung in zwei äusserst feinen Röhren, deren Halbmesser respective waren

$$r = 0^{\text{mm}},201 \text{ und } r = 0^{\text{mm}},074.$$

Bei 8°,5 C. war die Höhe des Wassers in der ersten 76^{mm},0016, in der zweiten 206^{mm},969. Als ich suchte, welche

1) *Compt. rend. XXXIV, p. 765* (Ann. Bd. 86, S. 491.)

Halbmesser die Röhren nach der Theorie haben müßten, damit sich das Wasser bis zu diesen Höhen erhebe, fand ich $0^{\text{mm}},1995$ und $0^{\text{mm}},0733$. Zu dieser Rechnung gebrauchte ich eine Constante $a^2 = 15,11$, hergeleitet aus den Arbeiten Gay-Lussac's und aus Versuchen, die ich mit einer Röhre vom Halbmesser $0^{\text{mm}},620$ angestellt hatte. Bei sorgfältiger Untersuchung dieser dünnen Röhren fand ich, daß sie schwach oval waren. Das Verhältniß der beiden Axen des elliptischen Querschnitts war bei der kleineren 1,15. Ich suchte, wie man die gewöhnliche, für Röhren von kreisrundem Querschnitt geltende Theorie abändern müsse, und gelangte zur Formel:

$$h + \frac{1}{3}r = \frac{a^2}{r} \cdot \frac{0,935922}{\sqrt{m}},$$

worin r das geometrische Mittel aus den beiden Halbaxen, und m das Verhältniß der kleinsten zur größten ist.

3. Ich maafs die Erhebung des Wassers zwischen parallelen Glasplatten und erhielt $17^{\text{mm}},80$ für einen Abstand von $0^{\text{mm}},84$ zwischen diesen Platten. Berechnet man nach der Laplace'schen Formel, welchem Abstände diese Höhe entspricht, so findet man $0^{\text{mm}},845$. Gay-Lussac erhielt $13^{\text{mm}},574$ für den Abstand $1^{\text{mm}},069$, und die Rechnung giebt denselben zu $1^{\text{mm}},088$ für diese Höhe.

Diese Versuche scheinen mir alle Zweifel zu zerstreuen, welche man gegen die Anwendung der Theorie auf Platten erhoben hat.

4. Ich maafs die Höhe, bis zu welcher sich das Wasser an einer Glasplatte erhebt, und fand $3^{\text{mm}},849$. Laplace's Theorie giebt $3^{\text{mm}},887$; der Unterschied $0^{\text{mm}},038$ fällt in die Gränzen der Beobachtungsfehler.

5. Ich studirte theoretisch das Aufsteigen des Wassers in einem geraden, an beiden Enden offenen Kegel, der am Scheitel den sehr kleinen Winkel 2β machte und mit seiner Grundfläche in die Flüssigkeit tauchte.

Ich bewies, daß, wenn R , der Radius des Kegelschnitts im Niveau der Flüssigkeit, kleiner als $2a \sin \beta$ ist, die Flüssigkeit bis oben steigt, ohne in der Röhre stehen zu bleiben.

Wenn aber $R > 2a \sin \beta$, so hat die Flüssigkeit in der Röhre zwei Gleichgewichtslagen, eine stabile, die einer geringeren Höhe entspricht, und eine instabile, die einer größeren Höhe zukommt. Wenn man durch Aufsaugen die Flüssigkeit zwischen diese beide Lagen bringt, fällt sie und bleibt bei der stabilen Lage stehen; wenn man aber so stark saugt, daß sie über die instabile Gleichgewichtslage steigt, fällt sie nicht, sondern steigt ohne still zu stehen bis zum Gipfel der Röhre.

6. Um die Erhebung des Wassers in engen Röhren, welche es benützt, zu berechnen, nimmt Laplace als hinlängliche Annäherung an, daß die capillare Fläche zusammenfalle mit einer die senkrechten Wände tangirenden Halbkugel. Ein deutscher Physiker, Hr. Hagen ¹⁾, hat den Einfall gehabt, die Halbkugel Laplace's durch ein Halbellipsoid zu ersetzen. Derselben Idee folgend habe ich für die Höhe des Wassers die Formel gefunden:

$$h = \frac{a^2}{r \left(1 + \frac{r^2}{3a^2}\right)}$$

während die Laplace'sche Formel ist:

$$h = \frac{a^2}{r} - \frac{1}{3}r.$$

Durch Vergleichung dieser Formeln mit meinen Versuchen finde ich, daß die neue Annäherung noch ziemlich genau auf Röhren von 9 Millimetern Durchmesser paßt, während die alte nicht auf Durchmesser über 2 Millimeter angewandt werden darf. In der folgenden Tafel habe ich die Elemente dieser Vergleichung zusammengestellt:

Halbmesser	Beobachtete		Berechnete Annäherung		Temperatur
	Höhe	Kreis	Ellipse		
0 ^{mm} ,620	24 ^{mm} ,140	24 ^{mm} ,164	24 ^{mm} ,166	} 8°,5 C.	
2 ,627	4 ,998	4 ,876	4 ,892		
4 ,639	2 ,161	1 ,711	2 ,209		

Nicht alle diese Versuche wurden bei 8°,5 angestellt. Um sie auf diese Temperatur zurückzuführen, maafs ich in

1) Abhandlungen der Berliner Akademie, Jahrg. 1845.

der Röhre von $r = 0^{\text{mm}},620$ die Höhe bei 0° und bei 20° ; ich fand $24^{\text{mm}},48$ und $23^{\text{mm}},68$, woraus die Senkung für jeden Grad $C^\circ = 0^{\text{mm}},04$. Für die anderen Röhren nahm ich die Senkung für einen Grad proportional der gemessenen Höhe an.

Immer annehmend, die Capillarcurve falle mit einer halben Ellipse zusammen, berechnete ich den Pfeil des Meniskus:

$$a = \frac{r}{1 + \frac{r^2}{3a^2}}$$

In der Annäherung von Laplace würde seyn $a = r$. Auch diese Formeln habe ich mit meinen Versuchen verglichen:

Halbmesser	Pfeile.	Berechnete Annäherung.	
	Beobachtet	Kreis	Ellipse
$0^{\text{mm}},620$	$0^{\text{mm}},589$	$0^{\text{mm}},620$	$0^{\text{mm}},617$
$2,627$	$2,218$	$2,627$	$2,280$
$4,639$	$3,024$	$4,639$	$3,145$

Man sieht, daß auch hier die neue Annäherung vorzüglicher als die alte ist, daß man sie jedoch nur auf Durchmesser unter 5 Millimeter anwenden darf.

Bekanntlich sind Laplace, der die Flüssigkeit als homogen ansieht, und Poisson, der sie dicht an der Oberfläche rasche Dichtigkeitsänderungen erleiden läßt, dennoch zu derselben Gleichung für die Capillarfläche gelangt. Bloß die Constante würde verschieden seyn, wenn man sie, statt erfahrungsmäßig zu messen, *a priori* berechnen könnte. Ich habe mich bemüht zu zeigen, daß man, um somit dieselbe Gleichung zu finden, in der Hypothese von Poisson implicite zweierlei voraussetzen müßte: 1) daß die Dichtigkeitsveränderung mit der Tiefe unter der Oberfläche längs allen Normalen nach demselben Gesetze geschehe, 2) daß längs der Oberfläche selbst die Dichtigkeit überall dieselbe sey. Wenn diese beiden Bedingungen nicht erfüllt wären, würden die beiden Hypothesen nicht mehr zu einer und derselben Gleichung führen.

8. Um zu wissen, ob das äufsere Gas einen merklichen Einflufs auf die Capillarphänomene ausübe, maafs ich in einer selben Röhre den Pfeil des Meniskus, welcher das Wasser begränzte, als es von Luft, Wasserstoff oder Kohlensäure berührt ward. Ich fand 3^{mm},77; 3^{mm},82; 3^{mm},75. Da die beiden letzten Zahlen wenig von der ersten abweichen, mufs man annehmen, dafs der Einflufs der verschiedenen Gase fast gleich oder, noch wahrscheinlicher, bei allen zu vernachlässigen ist.

Diese Bemerkung erlaubt die Tafel, die ich in meiner ersten Abhandlung berechnet habe, um den Meniskus eines in einer Röhre über Wasser gemessenen Luftvolums zu berücksichtigen, auf andere Gase anzuwenden.

XIII. *Ueber Trennung der Tantalsäure von den Säuren aus den Columbiten; von F. Oesten.*

Vor einiger Zeit suchte Hermann zu zeigen, dafs in den Columbiten von Bodenmais in Baiern Tantalsäure enthalten sey¹⁾, welche er von der Säure der Columbite auf die Weise zu trennen suchte, dafs er die erhaltenen Säuren mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali schmelzte, die geschmolzene Masse mit Wasser auswusch; das Ausgewaschene bei 15° trocknete, mit Natronlauge längere Zeit digerirte und die Säuren, nachdem die Flüssigkeit abgegossen war, mit heifsem Wasser behandelte. Die Tantalsäure blieb dann ungelöst, während die Columbitsäure gelöst wurde.

Bei Wiederholung dieses Versuches konnte ich nicht dieselben Resultate wie Herr Hermann erhalten. Die Säure aus den Columbiten von Bodenmais verhielt sich wie die aus den Columbiten von Amerika, und bei der Be-

1) Journal für pract. Chemie, Bd. 68, S. 63.

handlung mit Natronhydrat lösten sich beide vollständig in Wasser auf¹⁾).

Um nun indessen zu sehen, ob sich nach der Methode von Hermann wirklich die Tantalsäure von der Säure aus den Columbiten trennen liesse, behandelte ich reine Tantalsäure, welche aus Tantaliten von Finnland dargestellt worden war, auf die von Hermann angegebene Weise. Die Säure wurde mit der sechsfachen Menge von saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, vollständig ausgewaschen und bei 15° getrocknet. Von dieser Säure, welche aufser Tantalsäure noch Schwefelsäure und Wasser enthielt, wurden 4 Grm. mit 8 Grm. trockenem Natronhydrat und 6 Loth kaltem Wasser in einem gut verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur ebenso lange Zeit hingestellt, als die mit Natronhydrat behandelten Säuren aus den Columbiten bei dem oben erwähnten Versuche auf diese Weise gestanden hatten. Alsdann wurde die klare Flüssigkeit abgegossen, der Rückstand mehrere Male mit heissem Wasser übergossen und die klare Flüssigkeit jedesmal abgegossen und filtrirt. Diefes wurde so lange fortgesetzt, bis nichts mehr vom Wasser aufgelöst wurde. In der zuerst abgegossenen Natronlauge war keine Tantalsäure enthalten, da das tantalsaure Natron im überschüssigen Natron unlöslich ist. Jedoch aus den durch Uebergiefsen des Rückstandes mit heissem Wasser erhaltenen Flüssigkeiten wurde durch Kochen mit überschüssiger Schwefelsäure eine ganz bedeutende Menge Tantalsäure abgeschieden. Dieselbe wurde abfiltrirt, getrocknet und zur vollständigen Reinigung mit saurem schwefelsaurem Kali geschmolzen, ausgewaschen und in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak geglüht.

Der bei Behandlung der Säure mit Natron und heissem Wasser ungelöst gebliebene Rückstand wurde mit saurem schwefelsaurem Ammoniak geschmolzen, vollkommen ausgewaschen und in einer Atmosphäre von kohlen-saurem Ammoniak geglüht. Die Flüssigkeit wurde eingedampft und

1) Diese Annalen Bd. 99, S. 617.

das trockene Salz bis zur vollständigen Vertreibung des Ammoniaksalzes geglüht. Aus dem zurückgebliebenen, gewogenen schwefelsauren Natron wurde das Natron berechnet. Es wurde erhalten

0,024 Na	2,23 Proc.	Sauerstoff. 0,572 = 1
1,053 Ta	97,77 Proc.	18,439 = 32

Der Rückstand war also entweder ein sehr saures Salz (Na Ta¹⁶) oder ein Gemenge von Tantalsäure und einem minder sauren unlöslichen Salze.

Die Menge der durch heißes Wasser gelösten Tantalsäure betrug 2,128 Grm., die der ungelösten 1,053 Grm. Es waren also 66,89 Proc. Tantalsäure als tantalsaures Natron gelöst worden und nur 33,11 Proc. als sehr saures Salz ungelöst geblieben. Aus diesem Resultate ergibt sich zwar, daß die Tantalsäure sich ganz anders gegen Natronhydrat verhält, als die Säure aus den Columbiten, daß aber die von Hrn. Hermann vorgeschlagene Methode, die Tantalsäure von der Säure in den Columbiten durch Behandlung mit Natronlauge zu trennen, nicht anwendbar ist.

Außerdem wurde auch noch das specifische Gewicht der n Lösung gegangenen und der ungelösten Tantalsäure genommen. Die Dichtigkeit der ersteren war 7,234, die der letzteren 7,253. Aus der Höhe des specifischen Gewichts ist schon ersichtlich, daß beide Theile reine Tantalsäure waren und daß nicht etwa durch Behandlung mit Natronlauge Columbitsäure aus der Tantalsäure abgeschieden war.

XIV. Ueber einen neuen Meteoriten.

(Aus einem Briefe des Prof. Wöhler an den Herausgeber.)

— Dr. Mühlenpfordt zu Hannover hat einen sehr merkwürdigen Fund gethan. Auf einer Excursion am

21. Juli 1856 im Paderbornschen fand er bei Hainholz unweit Borgholz eine große Masse, ähnlich einem Eisenstein, die durch die Isolirtheit ihres Vorkommens und ihre Schwere seine Aufmerksamkeit auf sich zog. Sie lag in einer abschüssigen Furche zwischen Aeckern auf Kalksteinfels, der, wie der Augenschein zeigte, durch das Regenwasser von der etwa 4 Fufs tiefen Ackererde entblößt worden war. Als Dr. M. bei näherer Betrachtung in der Masse einzelne Partien von Olivin und beim Zerschlagen und Anfeilen Theile von metallischem Eisen entdeckte, war er überzeugt, daß sie meteorischen Ursprungs seyn müsse. Er hatte die Güte, mir die Masse zur Ansicht und zur chemischen Analyse zu senden, wodurch ich Gelegenheit bekam, seine Vermuthung mit aller Sicherheit zu bestätigen.

Die Masse wog ursprünglich 33 Pfund und hatte eine rundliche, etwas in die Länge gezogene Gestalt. Auf den ersten Blick sieht sie wie ein gewöhnlicher Brauneisenstein aus. Beim Zerschlagen zersprang sie in mehrere schalig abgesonderte Stücke, von denen das größte aber noch ungefähr $\frac{2}{3}$ der ganzen Masse ausmacht. Auch auf diesen Ablösungsflächen ist unmittelbar kein metallisches Eisen zu sehen, es kommt aber überall beim Anschleifen und Anfeilen in kleineren Partien zum Vorschein. An mehreren Stellen der oxydirten Rinde zeigen sich gelbe Tröpfchen einer concentrirten Eisenchloridlösung, die häufig auch in anderen Meteoreisen beobachtet worden ist. Besonders eigenthümlich und für einen gewöhnlichen Eisenstein ganz ungewöhnlich ist ferner der an vielen Stellen in einzelnen Körnern und in Partien von Zoll Durchmesser darin enthaltene Olivin. In den größeren Partien zeigt er Absonderungen ähnlich einem blättrigen Bruch. Seine Farbe wechselt zwischen Grün und Grünbraun bis Schwarzbraun, zum Theil ist er durchscheinend, zum Theil undurchsichtig. Der an der Oberfläche vorkommende ist meist ochergelb verwittert. Vorm Löthrohr ist er unschmelzbar. Durch concentrirte Salzsäure wird er als feines Pulver zersetzt

und in der Lösung findet man Eisenoxydul und viel Magnesia.

Beim Zerschlagen eines der abgelösten gröfseren Fragmente zeigte sich erst die eigentliche Beschaffenheit der im Innern noch unveränderten Masse. Auf solchem frischen Bruch ist sie dunkel grauschwarz, fein körnig, fast feinzackig, hier und da mit grünen Olivinkörnern und gelblichem Schwefeleisen. Eben geschliffen, werden auf der Oberfläche eine Menge kleiner Punkte und Partien von metallischem Eisen sichtbar, dessen Menge, der Schätzung nach, wohl eben so viel betragen mag, als die Grundmasse, worin es sitzt. Dieses Eisen ist, wie das meiste Meteor-eisen, ungewöhnlich hart. So geschliffen, hat dieser Stein grofse Aehnlichkeit mit dem von Serres in Macedonien oder denen von Mezö-Madaras in Siebenbürgen, nur dafs die Menge des metallischen Eisens viel gröfser ist, als in den letzteren. Auch ist sein specifisches Gewicht viel höher, es ist 4,61.

Beim Aetzen mit verdünnter Salpetersäure kommen auf den meisten der blank polirten Eisenpartien ring- oder schleifenförmige oder geschlängelte Figuren zum Vorschein, gebildet von einem weifseren, in der Säure blank bleibenden Eisen, während die übrige Eisenmasse matt und schimmernd geätzt wird. Zum Theil sieht man auch die kleinen Eisenpartien von solchen blanken Leisten eingefafst.

Entscheidend für die meteorische Natur der Masse war der in dem Eisen leicht nachweisbare Gehalt von Nickel, dessen Menge ich auf wenigstens 7 bis 8 Proc. schätze. Wird ein Stück Stein in mäfsig starke Salzsäure gelegt, so wird das Eisen unter Wasserstoffgas-Entwicklung aufgelöst. Manches Stückchen entwickelt zugleich Schwefelwasserstoffgas, herrührend von dem darin enthaltenen Schwefeleisen. Wird der Stein mit einem heifsen Gemisch von Salzsäure und Salpetersäure behandelt, so wird er unter Abscheidung von Kieselerde und Quarzkörnern aufgelöst. Wird die Auflösung mit überschüssigem Ammoniak versetzt und die Masse filtrirt, so läuft eine blaue Lösung

ab, die kein Kupfer enthält. Schwefelammonium fällt daraus schwarzes Schwefelnickel ¹⁾, aus welchem apfelgrünes Nickeloxydulhydrat dargestellt werden konnte.

Es kann also keinem Zweifel unterliegen, dafs die von Dr. Mühlenpfordt aufgefundene Masse wirklich ein Meteorit ist, der, vielleicht schon Jahrhunderte oder Jahrtausende in feuchtem Boden liegend, bis tief in seine Oberfläche durch Oxydation des Eisens und Verwitterung des Olivins verändert worden ist, und der im Innern aus einem Gemenge von metallischem nickelhaltigen Eisen mit einer schwarzen Grundmasse, Schwefeleisen und Olivin besteht. Nach der Gröfse seines Gehaltes an metallischem Eisen steht er auf der Gränze zwischen Meteoreisen und Meteorsteinen. Ob er mit der gewöhnlichen, den letzteren eigenthümlichen schwarzen Rinde überzogen war, ist nicht mehr zu entscheiden, wie wohl man hier und da auf der Oberfläche glatte schwarze Stellen sieht, die auf das ursprüngliche Daseyn einer solchen Rinde deuten könnten.

**XV. Ueber einige neue Methoden zur Hervorbringung und Fixirung elektrischer Figuren;
von W. R. Grove.**

(Uebersandt vom Hrn. Verfasser aus dem *Phil. Mag. Jan. 1857.*)

Eine Klasse von Figuren, erzeugt auf polirten Flächen von Glas, Metall oder Glimmer durch Elektrisirung einer darauf gelegten Münze oder Medaille, ist von Karsten bekannt gemacht ²⁾. In seiner Abhandlung erwähnt er der

- 1) Um gefälltes Schwefeleisen und Schwefelkobalt filtrirbar zu machen, scheint es zweckmässig zu seyn, die ammoniakalische Lösung vor der Fällung mit einem Ueberschuss von essigsaurem Alkali zu versetzen und dadurch essigsaures Nickel- oder Kobaltoxydul zu bilden.
- 2) *Archives de l'électricité Vol. II, p. 647, Vol. III, p. 310 u. Vol. IV, p. 457* (Aus diesen Annalen Bd. LVII, S. 492; Bd. LVIII, S. 115 und Bd. LX, S. 1).

früheren Resultate von Moser und Riefs, welcher Letzterer den durch elektrische Entladungen hervorgebrachten Figuren den Namen Thaufiguren beigelegt hat, da sie, wie die Karsten'schen, durchs Anhauchen sichtbar werden. Karsten sagt, daß es ihm nur unvollkommen gelungen sey, diese Figuren durch Jod- oder Quecksilberdämpfe zu fixiren¹⁾, und daß, wenn er zwischen den Gegenstand und die aufnehmende Platte eine isolirende Substanz eingeschaltet hatte, keine Figuren gebildet wurden²⁾.

Diese Klasse von Versuchen waren von vielem Interesse, da sie zeigten, daß die elektrischen Erscheinungen von Molecular-Veränderungen begleitet sind. Da ich seit vielen Jahren glaube, daß die Elektrizität nichts als eine Veränderung oder Bewegung in der Materie ist, eine Kraft und keine Flüssigkeit; so habe ich neuerlich einige Versuche gemacht, um zu ermitteln, ob ähnliche Effecte stattfinden in Fällen, wo das elektrische Licht nur auf isolirten Flächen sichtbar ist, da viele Versuche schon gezeigt haben, daß von Metallen oder anderen leitenden Körpern, wenn elektrische Funken aus ihnen hervorspringen, Theilchen fortgeschleudert werden.

Hr. Du Moncel hat gezeigt, daß wenn man zwei Glasplatten, die respective auf ihren Außenseiten mit Metall belegt sind, getrennt gehalten und darauf elektrisirt werden, zwischen denselben ein glänzendes elektrisches Licht gesehen wird³⁾. Ich vermuthete, man würde die Molecular-Veränderung, die hiebei meiner Meinung nach zwischen den gegenüberstehenden Glasflächen, stattfindet, sichtbar machen können, und die folgenden Versuche, die aus vielen andern ausgewählt sind, werden glaube ich dieß in der That beweisen.

1. Zwei Scheiben Fensterglas, 3 und $3\frac{1}{2}$ Zoll in Seite, wurden in Salpetersäure getaucht, dann gewaschen und durch ein reines seidenes Taschentuch abgetrocknet, bis sie beim Behauchen gleichförmig anliefen. Darauf brachte ich zwischen diese Platten ein bloß auf der einen Seite bedrucktes Papier; legte an die Außenseite jeder Platte ein etwas kleineres Stück Zinnfolie und verband diese Be-

1) *Ib. Vol. II, p. 651* (Ann. Bd. LVII, S. 496).

2) *Ib. Vol. VII, p. 464* (Ann. Bd. LX, S. 8).

3) *Notices sur l'appareil de Ruhmkorff p. 46.* — (In meiner Abhandlung über die Inductions-Apparate, Ann. (1854) Bd. 94, S. 325, habe ich die erwähnte Erscheinung nebst ihren Abänderungen gleichfalls umständlich beschrieben.) P.

lege mit den Polen des Ruhmkorff'schen Inductionsapparats. Nach einer Elektrisirung von wenigen Minuten wurden die Belege abgehoben, und als ich darauf die innere Glasfläche anhauchte, zeigte sie die Druckschrift, die ihr gegenüber gelegen hatte, in großer Schönheit, wie eingätzt oder wie Reif aussehend; selbst die Fasern des Papiers kamen durch den Athem zum Vorschein, doch Nichts jenseits des Randes der Zinnfolie.

2. Ich verfiel nun darauf, daß diese Abbildungen sich wohl mittelst Flußsäure dürften bleibend machen lassen. Es wurde daher ein ähnlicher Versuch gemacht und die nackte Platte nach der Elektrisirung auf eine Beischale gelegt, die ein Gemisch von gepulvertem Flußspath und Schwefelsäure enthielt und gelinde erwärmt wurde. Die Buchstaben kamen zwar etwas unvollkommen zum Vorschein, wohl aber sehr schön einige Runzeln im Papier.

3. Ich schnitt nun aus weißem Briefpapier das Wort *Volta* aus und legte es zwischen die Glasplatten, elektrisirte diese wie zuvor und setzte nun eine derselben, ohne die Papierbuchstaben, mit ihrer Innenseite den Dämpfen der Flußsäure aus. Die zuvor unsichtbaren Züge traten nun vollständig hervor, ein bleibendes und vollkommen genaues Abbild des Wortes *Volta* darstellend, so vollkommen, wie wenn es in den gewöhnlichen Aetzgrund eingegraben worden wäre. Es konnte ohne Veränderung gewaschen und beliebig gerieben werden, und dieß läßt erwarten, daß man in der Folge auf diese Weise sehr schöne Effecte wird hervorbringen, z. B. Silhouetten und selbst feine Kupferstiche auf Glas u. s. w. übertragen können.

4. Ich elektrisirte nun wieder eine Platte wie zuvor, überzog dann die das unsichtbare Bild tragende Seite mit jodirtem Collodium und tauchte sie in ein Bad von salpetersaurem Silberoxyd (40 Gran auf eine Unze), in einem durch eine Kerze erhellten Zimmer auf die zu Photographien üblichen Weise. Dann wurde es einige Sekunden lang gegen ein Fenster gehalten, wieder in das dunkle Zimmer gebracht und mit einer Lösung von Pyrogallussäure übergossen. Das Wort *Volta* und die Ränder des Glases jenseits der Gränzen der Zinnfolie wurden geschwärzt und kamen vollkommen deutlich zum Vorschein, während die übrigen Theile des Glases durch die Elektrisirung gleichsam vor der Wirkung des Lichts geschützt blieben. Eine starke Lösung von unterschwelligsaurem Natron fixirte die Bilder bleibend.

5. Bei einem ähnlichen Versuche wie der letzte wurde die Collodiumschicht nach der Fixirung des Bildes, abgeschwemmt; diese enthielt das Bild, wie es bei einer gewöhnlichen Photographie der Fall ist; und die Glasplatten zeigten, nachdem sie mit destillirtem Wasser gewaschen und getrocknet worden, kein Bild beim Anhauchen.

6. Ein elektrisches Bild des Wortes Volta wurde mit einem Taschentuch wohl abgerieben, dann mit Wasser und Alkohol gewaschen, und darauf getrocknet. Dennoch kam das Bild beim Anhauchen zum Vorschein. Einige der beim Collodium-Proceß angewandten Reagentien hatten wahrscheinlich den Effect gehabt, das Bild im Versuch 5 zu entfernen; allein ich habe noch nicht ermittelt, durch welches es geschah.

7. Buchstaben aus Zinnfolie geschnitten, gaben dieselben Wirkungen wie die aus Papier, doch wie mir schien schwächere.

8. Eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd wurde auf eine elektrisirte Platte gegossen, so daß sie ein Bad auf derselben bildete. Dann machte ich aus zehn gewöhnlichen Stecknadeln eine Harke und berührte mit den Spitzen das Glas längs den Umrissen des unsichtbaren Bildes; das Silber wurde natürlich in arborescirender Form niedergeschlagen. Ich hielt es für wahrscheinlich, daß die Ablagerungslinien den Umrissen des unsichtbaren Bildes folgen würden, konnte aber nichts gewisses davon wahrnehmen, obwohl mir ein Versuch schwache Anzeigen davon zu geben schien.

Die obigen Versuche wurden mehrmals wiederholt, mit der positiven und der negativen Elektrizität des Apparates. Zuerst glaubte ich, bei Anwendung von Flußsäure, einen merkwürdigen Unterschied je nach der Richtung der Entladung gefunden zu haben. Bei zwei Versuchen, bei denen die Zinnfolie der oberen Glasplatte mit dem positiven Pol verbunden war, erschien das Bild des Wortes an der Unterseite der oberen Platte, nachdem sie dem Dampf ausgesetzt worden, polirt, während das Uebrige der Platte bereift war. Bei zwei folgenden Versuchen, bei denen die obere Zinnfolie mit dem negativen Pol verbunden war, fand das Umgekehrte statt. Bei späteren Versuchen zeigten sich jedoch in dieser Relation große Unregelmäßigkeiten, und der Erfolg schien mir abzuhängen von der Zeit der Aussetzung und von geringen Unterschieden in dem Abstände des Glases von den Buchstaben, die nicht voll-

kommen gleichförmig mit den Glasflächen in Berührung gebracht worden waren.

Nach einem Paar ersten Versuchen legte ich einen marmornen Briefbeschwerer auf die obere Platte und fand nun die Wirkungen gleichförmiger und vollkommener.

Eine fünf bis zehn Minuten lange Elektrisirung gab die schärfsten und deutlichsten Wirkungen; dauerte die Elektrisirung länger, so erschien allmählich ein schmutziger oder zweiter Rand, der sich rund um die Umrisse der Buchstaben ausdehnte, und fast das Ansehen darbot, wie wenn die Papierbuchstaben feucht gewesen wären, und die Flüssigkeit sich über deren Ränder hinaus etwas auf dem Glase ausgebreitet hätte.

Bei so langer Elektrisirung wurden die Bilder, ohne das Glas zu behauchen, sichtbar, wenn man dasselbe gegen das Licht neigte, und sie machten sehr den Eindruck, als habe das Glas eine oberflächliche Auflockerung oder Zersetzung erlitten; allein ich konnte unter dem Mikroskop oder durch polarisirtes Licht keinen Unterschied in seiner Structur entdecken, hoffe jedoch, dafs es mir bei weiterer Untersuchung noch gelingen werde.

Ich halte es für gut, zu bemerken, dafs Gegenversuche gemacht wurden, bei denen die Buchstaben zwischen den Platten ohne Elektrisirung liegen blieben; es fand keine Wirkung statt, allein nach der Analogie mit den Moser'schen Erscheinungen, ist es wahrscheinlich, dafs bei sehr langer Dauer der Berührung eine Wirkung erfolgen würde.

XVI. *Bestätigte Gegenwart von Silber im Meerwasser.*

In der letzten Sitzung der K. Gesellschaft wurde, vom Prof. Faraday mitgetheilt, ein Aufsatz des Hrn. F. Field gelesen: »Ueber die Existenz von Silber im Meerwasser. Das Daseyn des Silbers im Meerwasser wurde zuerst von den HH. Malaguti, Durocher und Sarzeau bekannt gemacht¹⁾. Da eine Lösung von Chlorsilber in Chlornatrium augenblicklich durch metallisches Kupfer zersetzt wird, so hielt es der Verf. für sehr wahrscheinlich, dafs

1) S. Annal. Bd. 79, S. 480.

das Kupfer und Messing (*yellow metall*) der Schiffsbeschläge nach langem Verweilen im Seewasser mehr Silber enthalten müsse als zuvor, indem das aus der Zersetzung des Chlorsilbers entstehende Metall sich auf dieselben niederschlage. Da ein großes Schiff, welches sieben Jahr im stillen Ocean gekreuzt hatte, in Ausbesserung genommen war, so verschaffte sich der Verf. einige Unzen von dessen Kupferbeschlag, welcher so zerfressen und spröde war, daß man ihn leicht zwischen den Fingern zerbrechen konnte. 5000 Gran wurden in reiner Salpetersäure gelöst und die Lösung verdünnt. Dann setzte man einige Tropfen Chlorwasserstoffsäure hinzu und liefs den Niederschlag drei Tage sich setzen. Nach dieser Zeit hatte sich eine große Menge einer weißen unlöslichen Substanz am Boden des Gefäßes gesammelt. Sie wurde abfiltrirt, getrocknet und mit 100 Gran reiner Bleiglätte nebst angemessener Menge von Weinstein oder kohlsaurem Natron geschmolzen, auch die Asche des Filtrums hinzugefügt. Das Resultat war 2,01 Gran Silber oder 1 Pf. 1 Unz. 2 Drachm. 15 Gran Troy pro Tonne. Schwerlich konnte eine so große Menge als ursprünglich in dem Kupfer vorhanden angenommen werden, da der Werth des Silbers, unter diesen Umständen die Ausziehung desselben gelohnt haben würde ¹⁾. In einem anderen Falle untersuchte der Verfasser zwei Portionen derselben Art von Metall, deren eine gar nicht im Meerwasser gewesen, die andere aber zu dem Beschlage eines Schiffes gehört hatte, das drei Jahre im stillen Ocean befindlich war; die Resultate waren sehr schlagend. Das dem Meerwasser nicht ausgesetzte Metall gab 0,51 Gran oder 19 Drachm. 14 Gran pro Tonne, das vom Schiffsbeschlag genommene dagegen 400 Gran gleich 7 Unzen 13 Drachm. 1 Gran pro Tonne; das dem Meerwasser ausgesetzt gewesene Metall gab also beinahe acht Mal so viel Silber als das ursprüngliche. Es wurden noch viele andere Proben untersucht, von dem Boden des Schiffes und von Stücken, die am Bord immer in Gebrauch gewesen waren, und stets wurde gefunden, daß die ersteren mehr Silber als die letzteren enthalten. (Aus dem *Globe* vom 14. Jan. 1857.)

1) Wenn indess das Kupfer ursprünglich etwas silberhaltig gewesen wäre, so könnte doch, wie ein hiesiger Chemiker gegen mich bemerkte, durch die Wirkung des Meerwassers dieser Silbergehalt gesteigert worden seyn, indem sich das Kupfer auflöste und das Silber zurückblieb oder sich nach der Auflösung sogleich wieder ausschied. P.

XVII. Bemerkung zur Krystallisation des Quarzes:
con V. v. Lang.

Hr. Websky hat im XCIX. Bande, Seite 299 d. Annal. die an gewissen Quarzkrystallen beobachtete Zeichnung der *P*-Flächen, welche durch drei Linien entsteht, die von einem Punkte annähernd nach den ebenen Winkeln der Flächen verlaufen, durch die Annahme zu erklären versucht, daß diese Linien sehr stumpfe Kanten wären, gebildet durch das Zusammenstossen der eigentlichen *P*-Fläche mit einem spitzeren Rhomboëder und einem stumpfen Trapezoëder. Ich habe hingegen in einer, in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften in Wien Bd. XX, S. 392 erschienenen, Mittheilung diese Linien als Projectionen der Axenkanten von Trapezoëdern auf die *P*-Flächen dargestellt, aus den Winkeln, die diese Linien mit den Seitenkanten der Pyramide bilden, den Ableitungscoefficienten der Trapezoëder berechnet, und die berechneten Winkel bis auf 10' den gemessenen genau gefunden. Nach der Erklärung, die Hr. Websky gegeben hat, läßt sich nicht einsehen, warum die Linien, welche den eigentlichen Theil der *P*-Fläche von dem Rhomboëder scheidet, nicht parallel der Seitenkante der Pyramide verläuft, und warum die Gränzlinie der Trapezoëder und Pyramidenfläche mit der Combinationskante von *P* und 2*P*2 einen Winkel von beiläufig 14° einschließt, anstatt derselben parallel zu laufen: Auch zeigt sich diese Erscheinung an den von mir untersuchten Krystallen nicht so einfach, wie sie Hr. Websky beschrieben hat, sondern es zeigen sich vielmehr auf jeder Fläche eine große Anzahl Punkte, von denen je drei solche Linien auslaufen.

Wien, den 21. November 1856.

XVIII. Bemerkung zu dem Aufsatz des
Hrn. Prof. Kirchhoff.

Es mag erlaubt seyn, diesem Aufsatz (S. 193 dieses Heftes) noch die Bemerkung hinzuzufügen, daß mir Professor W. Weber, bei seiner neulichen Anwesenheit in Berlin,

als ich mit ihm über Prof. Kirchhoff's Untersuchung sprach, eine von ihm über denselben Gegenstand vollständig ausgearbeitete Abhandlung vorzeigte, die er indess noch nicht dem Druck zu übergeben beabsichtigte, weil er erst die Resultate einer gemeinschaftlich mit R. Kohlrausch darüber angefangenen Experimental-Untersuchung abwarten wollte. Die wenige Tage darauf erfolgende Durchreise des Prof. Kirchhoff durch Berlin hat ihm Gelegenheit gegeben, sich selbst über dies Zusammentreffen mit demselben auszusprechen, — ein Zusammentreffen, welches insofern ein erfreuliches genannt werden kann, als beide Arbeiten, von wesentlich gleicher Grundlage ausgehend, zu übereinstimmenden Resultaten geführt haben, was bei einem noch so wenig erforschten Gegenstand, wie die Gesetze der Strombildung bisher gewesen sind, gewiß Beachtung verdient.

Poggendorff.

XIX. Eine akustische Beobachtung; von F. G. Schaffgotsch.

Auf die schwingende Luftsäule der, am besten mit gewöhnlichem Leuchtgase herzustellenden, chemischen Harmonika äussert ein in der Nähe angestimmter musikalischer Ton, wenn er zu dem der Harmonika in einem einfachen Verhältnisse steht, z. B. *unisono* oder eine Octave höher, einen so starken Einfluss, daß die Flamme in lebhafte Bewegung geräth und bei gesteigerter Bewegung sogar verlöscht. Auf diese Weise vermag, wenn der Harmonikaton ein hoher ist, eine kräftige Falsettstimme die Gasflamme auf 10 bis 12 Schritt plötzlich auszulöschen¹⁾.

- 1) Ich selbst habe das Vergnügen gehabt, Zeuge einer vom Hrn. Verf. veranstalteten Wiederholung dieses interessanten Versuches gewesen zu seyn, wobei auch noch andere bemerkenswerthe Erscheinungen auftraten, die meines Wissens bisher nicht beschrieben wurden. Wenn so z. B. die Flamme etwas groß war, ging sie durch das Singen nicht aus, veränderte aber während desselben ihre rundliche Gestalt plötzlich in eine längliche. Andererseits zeigte sich, daß die Röhre, bei einer gewissen Größe und Stellung der Flamme, ohne weiteres Zuthun, gleichzeitig zwei wenig von einander verschiedene Töne gab, die mit einander interferirend, Schläge hervorbrachten, welche nicht bloß hörbar waren, sondern auch durch das Zucken der Flamme sichtbar wurden. P.